N° d'ordre : 136

THÈSES

Présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux

Pour obtenir

Le Titre de Docteur - Ingénieur

Par

Maurice MAZZA

INGÉNIEUR - CHIMISTE E. N. S. C. B.

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

1re Thèse - Contribution à l'étude cinétique de la graphitation

2me Thèse - Analyse par spectrographie de masse

Soutenues le 30 Octobre 1964, devant la Commission d'Examen

M. GAY, Professeur . . . . . PRÉSIDENT

M. LETORT, Profcsseur . . . . . } EXAMINATEURS

M. PACAULT, Professeur . . . . . }

M. MARCHAND, Professeur . . . . . }

1964

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549623_0004

Université
de
BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES

Doyen M. CALAS

Professeurs honoraires :

MM.	DAURE	Professeur à la Sorbonne
	KASTLER	Professeur à la Sorbonne
	QUELET	Professeur à la Sorbonne
	PISOT	Professeur à la Sorbonne
Mle	JOSIEN	Professeur à la Sorbonne

Professeurs :

MM.	DANGEARD	Botanique
	GENEVOIS	Chimie biologique et Physiologie végétale
	MILLOUX	Calcul infinitésimal
	CAU	Physique expérimentale
	BRUS	Chimie
	AVEL	Zoologie et Physiologie animale
	ROUSSET	Physique générale
	ROGER	Mécanique rationnelle
	WEILL	Anatomie comparée et embryogénie
	DUFRESNOY	Mathématiques générales
	LAFON	Physiologie générale
	BOUNHIOL	Biologie animale
	SERVANT	Physique
	CALAS	Chimie organique
	GAY	Minéralogie
	LAMARE	Géologie (remplacé par M. EMBERGER Maître de Conférences)
	PACAULT	Chimie physique
	SCHOELLER	Géologie
	DAVID	Biologie végétale
	COLMEZ	Méthodes mathématiques de la physique
	CAMBAR	Biologie animale
	VIGNEAUX	Géologie
	PANOUSE	Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
	ARZELIES	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
	RIBEREAU GAYON	Oenologie et chimie agricole
	RISS	Mathématiques (détaché à l'Institut Français au Maroc)
	GUIZONNIER	Physique
	DIEUZEIDE	Biologie générale
	HAGET	Zoologie expérimentale
	SEMIROT	Astronomie
	CHASTEL	Physique nucléaire

MM. HAGENMULLER ..... Chimie minérale
ALLARD ..... Chimie
CREAC'H ..... Biologie animale S.P.C.N.
LOUDETTE ..... Mécanique physique
PATY ..... Chimie
BORDES ..... Préhistoire
SECHET ..... Botanique
LAFARGUE ..... Physique - C.S.U. de Pau
BAGANAS ..... Mathématiques
VALENTIN ..... Radioélectricité
ENNOUCHI ..... Géologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
EYME ..... Botanique
FRAINNET ..... Chimie organique
RUAMPS ..... Physique électronique
DESCHAMPS ..... Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
HOARAU ..... Chimie physique
LALANDE ..... Chimie appliquée
MARCHAND ..... Chimie
Mme TISON ..... Calcul des probabilités
MM. GOTTIS ..... Géologie approfondie
LEMANCEAU ..... Chimie
CLASTRE ..... Cristallographie physique
BLONDEL ..... Mathématiques
SOURISSEAU ..... Chimie M.P.C.-S.P.C.N.
JOUSSOT DUBIEN ..... Chimie M.P.C.-S.P.C.N.
MAYER ..... Physique C.S.U. de Pau
Mle FAURE MURET ..... Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)
Mme PAMBRUN VINCENT ..... Zoologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)
Mle LAFFITTE ..... Physique M.G.P.
MM. ROCH ..... Physique
LOCHET ..... Physique
VALADE ..... Chimie organique
VINDT ..... Biologie végétale
REGNIER ..... Mathématiques
DESTRIAU ..... Chimie
PETIT ..... Physique corpusculaire
CLIN ..... Géologie

Maître de conférences honoraire - M. de PUYMALY

Maîtres de conférences :

MM. BARAUD ..... Chimie biologique
BOTHOREL ..... Chimie
CARDO ..... Psychophysiologie
SIMONOFF ..... Chimie physique
CHARRU ..... Physique M.P.C.

MM.	EMBERGER	Géologie
	BONASTRE	Chimie - C.S.U. de Pau
	LASCOMBE	Chimie
	RIMPAULT	Mathématiques
	VINH MAU	Physique théorique
	BARETS	Biologie animale
	GROMB	Chimie (C.S.U. de Pau)
	HARDY	Chimie (C.S.U. de Pau)
	BERTHE	Mathématiques (C.S.U. de Pau)
	DUBOIS	Physique (C.S.U. de Pau)
	N.....	Mathématiques
Mme	VINH MAU	Physique théorique
M.	BOUSSEAU	Physique

Conseiller administratif - M. LLORENS

N° d'ordre : 136

THÈSES

Présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux

Pour obtenir

Le Titre de Docteur - Ingénieur

Par

Maurice MAZZA

INGÉNIEUR - CHIMISTE E. N. S. C. B.

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

1re Thèse - Contribution à l'étude cinétique de la graphitation

2me Thèse - Analyse par spectrographie de masse

Soutenues le 30 Octobre 1964, devant la Commission d'Examen

M. GAY, Professeur . . . . . PRÉSIDENT

M. LETORT, Profcsseur . . . . . } EXAMINATEURS

M. PACAULT, Professeur . . . . . }

M. MARCHAND, Professeur . . . . . }

1964

A la mémoire de mon Père

A Jeanine

A ma fille

A mes Parents

A notre Maître,

Monsieur le Professeur A. PACAULT

Membre correspondant de l'Institut
Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux

Hommage de profond respect
et de vive gratitude.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Bordeaux, sous la direction de Monsieur le Professeur PACAULT. Nous sommes heureux de lui exprimer notre respectueux attachement et de lui manifester notre plus vive reconnaissance pour les encouragements, les conseils, les critiques bienveillantes dont il n'a cessé de nous faire bénéficier.

Que Monsieur le Professeur MARCHAND, sous la direction de qui ces recherches ont été exécutées, veuille bien agréer l'expression de notre profonde reconnaissance pour la bienveillance et l'aide précieuse qu'il nous a si souvent prodiguées.

Monsieur le Professeur GAY a bien voulu accepter la présidence de notre jury. Nous le prions d'accepter nos très vifs et sincères remerciements.

Nos remerciements vont également au Centre d'Etudes et Recherches des Charbonnages de France pour son aide matérielle. Que Monsieur le Professeur LETORT son Directeur Général Scientifique, qui nous a fait l'honneur d'accepter de faire partie de notre jury et Monsieur CHERADAME, son Directeur Général Technique, trouvent ici le témoignage de notre gratitude.

Nous exprimons notre reconnaissance à tous nos camarades du Laboratoire et spécialement à ceux du Groupe de Recherches sur le Carbone, pour l'aide amicale qu'ils nous ont apportée.

Nous adressons nos sincères remerciements à tous les techniciens du Laboratoire pour leur précieuse collaboration.

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ETUDE CINETIQUE DE LA GRAPHITATION

ETUDES MAGNETIQUE ET CRISTALLOGRAPHIQUE

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS

I - ETUDE MAGNETIQUE

1/ Introduction
2/ Appareillage et techniques expérimentales
3/ Cinétique de la graphitation suivie par le diamagnétisme
a/ Susceptibilité magnétique moyenne à 294° K
b/ Variation thermique de la susceptibilité magnétique des cokes de brai
4/ Analyse des résultats magnétiques
a/ Susceptibilité magnétique moyenne à 294° K
b/ Variation thermique de la susceptibilité magnétique moyenne.
5/ Conclusion.

II - ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

1/ Détermination des paramètres cristallographiques g et L_a
a/ Mesure de g
b/ Mesure de L_a
2/ Résultats
3/ Conclusion.

III - CORRELATIONS

1/ Entre le diamagnétisme et les propriétés structurales
2/ Entre les paramètres caractérisant le diamagnétisme
3/ Conclusion.

IV - CONCLUSION

.../...

V - APPENDICE

1/ Four
description.

2/ Mesure et régulation de la température ($1400° < \theta < 3000°C$)
- a/ Mesure de la température
- b/ Régulation de la température
- c/ Fonctionnement du système four-régulation.

AVANT - PROPOS

Les recherches entreprises au Laboratoire de Chimie Physique dans le cadre du Groupe Français d'Etudes du Carbone ont pour but d'élucider la structure des carbones prégraphitiques et la nature du processus de graphitation. Le présent travail représente le début d'une étude systématique complète de la graphitation d'une série de cokes de brai.

Nous avons étudié :

1/ l'évolution du diamagnétisme (1ère partie)
2/ l'évolution des paramètres cristallographiques.

Nous avons ensuite confronté les résultats déjà obtenus par les différentes techniques expérimentales : diffraction des rayons X, résonance paramagnétique électronique, étude de l'effet Hall, et de la susceptibilité diamagnétique. Nous avons pu ainsi mettre en évidence quelques corrélations intéressantes et nous avons cherché à dégager un ensemble de conclusions préliminaires sur la cinétique et les mécanismes de la graphitation.

Pour ne pas alourdir l'exposé, nous avons délibérément supprimé tous les détails non essentiels concernant la préparation des échantillons et les techniques de mesure. On trouvera en appendice la description des fours utilisés et des méthodes de contrôle de la température.

PREMIERE PARTIE

ETUDE MAGNETIQUE

Extrait du *Journal de Chimie Physique*, 1964, p. 721.

N° 50. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA GRAPHITATION.

I. — Étude magnétique,

par M. MAZZA.

[*Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Bordeaux.*]

(*Manuscrit reçu le* 6.8.63.)

Introduction.

Au cours de la pyrolyse d'une matière organique quelconque, les atomes de carbone qui constituent la ou les phases solides restant après la destruction progressive de la matière première initiale, forment des liaisons nouvelles qui engendrent des systèmes organisés dont le terme ultime est le graphite. C'est cette transformation progressive de la matière organique en « carbones prégraphitiques » puis en graphite, qui est appelée graphitation ([1, 2]).

Beaucoup d'études relatives aux propriétés cristallographiques et électroniques des carbones prégraphitiques ont été publiées jusqu'à présent ([3, 4]), mais on trouve peu de recherches systématiques sur les modalités de leur préparation progressive ([5, 6, 24]).

Nous avons donc cherché à préparer une série d'échantillons de carbones prégraphitiques qui permette de définir un processus standard de fabrication fournissant des carbones aux propriétés reproductibles.

Il était admis en général, que la température la plus élevée à laquelle est portée la matière première carbonée, ou plus haute température de traitement (HTT) est le seul facteur conditionnant la structure de ces carbones, dès que le temps de séjour à cette température est de l'ordre de quelques heures. La température de traitement était donc la grandeur la plus généralement portée sur l'axe des abscisses des courbes dont les ordonnées représentaient une propriété physique des différents carbones.

Les auteurs se sont donc peu occupés du facteur « durée du traitement thermique » D à une température donnée. En général, ils fixaient la durée du traitement de manière arbitraire : quelques minutes ou quelques heures : 10 mn pour Mrozowski et Kiive ([7]), 15 mn pour Okada ([8]), 1 h 30 pour Boy ([4, 9]).

Honda et Ouchi ([10]), les premiers, mirent en évidence le rôle non négligeable de la durée du traitement thermique dans la préparation d'un carbone prégraphitique mais ne poussèrent pas leur étude au delà d'une durée de 2 h. Ils remarquèrent une diminution de la susceptibilité diamagnétique de différents types de carbone traités à 1 400 °C alors que pour 1 600 °C, ils obtenaient une augmentation de la susceptibilité diamagnétique en fonction du temps de traitement; cependant, ils ne semblent pas y avoir prêté une attention particulière. La première étude systématique fut celle de Fair et Collins ([5]) qui étudièrent entre 2 000 et 3 000 °C l'influence du facteur D sur le taux de graphitation, la dimension des cristallites, et la résistivité d'échantillons solides obtenus par carbonisation de coke de pétrole et de goudron de houille. Cependant, personne jusqu'à présent n'avait étudié la cinétique de graphitation à partir des propriétés électroniques et structurales dans un domaine de température suffisamment vaste. On peut, semble-t-il, en trouver la raison dans les deux difficultés suivantes : d'une part réaliser de longues durées de traitement (de plusieurs semaines par exemple) à des températures supérieures à 1 500 °C, d'autre part, trouver des propriétés qui permettent de suivre de façon simple la cinétique de transformation. Nous avons pu éliminer le premier obstacle par la mise au point de fours spéciaux munis d'un système de régulation approprié; la susceptibilité magnétique, grandeur assez facile à mesurer ([11, 12, 13]) a permis, comme on le verra, de fixer rapidement les meilleures conditions d'expérimentation; il fut ensuite possible de confirmer et de compléter les résultats obtenus par voie magnétique en étudiant l'effet Hall ([14, 15, 16]) la magnétorésistance, le degré de graphitation $\bar{g}$, et le diamètre moyen. L_a des cristallites par diffraction des rayons X ([17, 18]).

Appareillage et techniques expérimentales.

La matière première ayant servi à l'ensemble des études est un coke de brai (*), obtenu par pyrogénation à 1 100° d'un brai de houille. C'est un solide pulvérulent qui est purifié par ébullition prolongée dans l'acide chlorhydrique puis dégazé sous vide à 650 °C. Le produit est considéré comme magnétiquement pur lorsque son magnétisme reste constant à la suite de purifications renouvelées.

L'analyse du produit initial est la suivante (**).

C %	H %	O %	N %	S %	Cendres
—	—	—	—	—	—
97,51	0,42	0,32	1,22	0,46	0,39

La graphitation est réalisée sous atmosphère d'argon Nertal, dans des fours à résistor de graphite, construits au laboratoire, qui permettent d'obtenir facilement toute température inférieure à 3 000 °C.

Les propriétés des carbones prégraphitiques étant très largement fonction de la température de traitement, nous avons cherché à déterminer celle-ci avec précision et nous avons étudié ses variations de point en point, à l'intérieur du four.

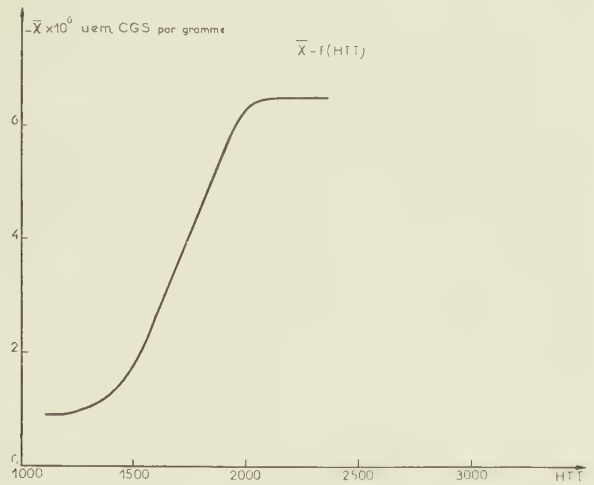


Fig. 1.

La mesure de température est effectuée au moyen d'un pyromètre optique à disparition de filament, par visée de la face de la coupelle contenant le carbone étudié, placée au centre du four. La précision de la lecture est de l'ordre de 0,2 à 0,5 %. Les pyromètres ont été étalonnés avec une lampe à ruban de tungstène Philips ([19]). Les fours sont munis d'un système de régulation à photocellules qui permet de maintenir la température constante de 0,2 à 0,5 % près.

Nous savons (courbe 1) que la variation (à D constant) de la susceptibilité magnétique d'un carbone prégraphitique en fonction de HTT est quasi linéaire dans un domaine de température compris entre 1 500 et 2 000°. Pour HTT = 1500°, D = 1 h 30, la susceptibilité $\bar{\chi}$ est de $-1{,}6 \times 10^{-6}$ uem CGS, alors que pour un carbone traité 1 h 30 à 1 900° elle est de $-5{,}6 \times 10^{-6}$ uem CGS, soit une variation de -4×10^{-6} uem CGS pour 400 °C ou 1° pour $0{,}01 \times 10^{-6}$ uem CGS.

La mesure de la susceptibilité permet donc d'évaluer avec précision des écarts de température. On met en œuvre cette méthode en divisant en trois fractions, P_1, P_2, P_3 la substance contenue dans la coupelle de traitement; P_1 représente la fraction de la substance qui se trouve contre la face se la coupelle visée avec le pyromètre, P_2 la fraction de l'échantillon située au milieu de la coupelle P_3 la fraction de coke située à l'autre extrémité de la coupelle, et on mesure les susceptibilités diamagnétiques $\bar{\chi}_{P_1}$, $\bar{\chi}_{P_2}$, $\bar{\chi}_{P_3}$ correspondant aux différentes fractions. En déplaçant la coupelle à l'intérieur du four, on cherche la position telle que la susceptibilité diamagnétique $\bar{\chi}_{P_1}$ soit aussi peu différente que possible de $\bar{\chi}_{P_3}$; dans ces conditions, le gradient de température n'excède généralement pas 30° d'un bout à l'autre de la coupelle.

Cinétique de la graphitation suivie par le diamagnétisme.

1) *Susceptibilité magnétique moyenne à* 294 °K.

A partir de la matière première initiale, nous avons préparé une série d'échantillons dont les températures de traitement (HTT) sont 1 420, 1 520, 1 620, 1 720, 1 820, 1 920, 2 030, 2 230, 2 850 °C. Pour chaque valeur de HTT nous avons étudié en fonction de la durée D du traitement thermique la susceptibilité diamagnétique à température ordinaire des échantillons P_1, P_2, P_3 précédemment définis. Le tableau I réunit les susceptibilités magnétiques en fonction de HTT (colonne 1) et du temps de traitement D. Dans chaque case le premier nombre représente la susceptibilité de l'échantillon P_1, le deuxième celle de l'échantillon P_2, le troisième celle de l'échantillon P_3, le quatrième la susceptibilité moyenne

$$\bar{\chi} = \frac{\bar{\chi}_{P_1} + \bar{\chi}_{P_2} + \bar{\chi}_{P_3}}{3}$$

(*) Ce coke de brai a été fourni et préparé par la Société « Le carbone Lorraine ». C'est une des matières premières choisies par le Groupe Français d'Études du Carbone (G.F.E.C.).

(**) Nous remercions M. Millet de la Société « Le Carbone Lorraine » qui a bien voulu faire l'analyse du coke de brai.

TABLEAU I

Susceptibilités magnétiques $\overline{\chi}$ moyennes à température ordinaire.
(en *u e m* CGS $\times 10^6$ par gramme).

HTT \ D	10 mn	20 mn	40 mn	1 h 30	3 h	6 h	12 h	24 h	48 h	72 h	120 h	10 j	20 j
1 420°		1,09	1,14	1,18	1,29	1,48		1,60					
		1,08	1,19	1,16	1,41	1,68		1,84					
		1,01	1,19	1,08	1,41	1,69		1,76					
		1,06	1,17	1,14	1,37	1,62		1,73					
1 520°	1,22	1,28	1,31	1,53	1,61	1,89	2,40	2,6	2,83		3,30	3,30	3,31
	1,26	1,35	1,39	1,66	1,75	2,15	2,82	3	3,07		3,39	3,35	3,38
	1,21	1,26	1,38	1,54	1,68	1,89	2,62	2,81	2,87		3,10	3,11	3,13
	1,23	1,29	1,36	1,58	1,68	1,98	2,61	2,8	2,92		3,26	3,25	3,27
1 620°	1,66	1,72	2,24	2,68	2,88	2,97		3,21		3,67	3,88	4,22	
	1,75	2,07	2,37	2,85	2,99	3,13		3,31		3,60	3,85	4,57	
	1,48	1,64	1,77	2,21	2,41	2,66		2,93		3,38	3,45	4,31	
	1,63	1,80	2,12	2,57	2,76	2,92		2,96		3,55	3,72	4,37	
1 720°	2,62	3,04	3,16	3,40	3,55	3,86		4,27			4,81	5,10	
	2,75	3,09	3,27	3,44	3,66	3,93		4,31			4,84	5,12	
	2,34	2,68	2,98	3,18	3,34	3,56		3,97			4,18	4,35	
	2,57	2,93	3,13	3,35	3,51	3,76		4,18			4,63	4,86	
1 820°	3,62	3,76	4,08	4,40	4,64	5,11		5,27			6,10	6,20	
	3,98	3,97	4,29	4,54	4,93	5,30		5,30			6,25	6,21	
	3,41	3,42	3,72	3,84	4,63	4,57		4,87			5,83	5,80	
	3,67	3,72	4,06	4,22	4,73	4,99		5,15			6,06	6,07	
1 920°	4,45	4,54	4,97	5,47	5,51	5,90		6,15		6,54	6,46		
	4,84	4,93	5,37	5,89	5,99	6,11		6,20		6,55	6,52		
	4,68	4,70	2,54	5,77	5,77	6,06		5,76		6,33	6,35		
	4,66	4,73	5,19	5,71	5,76	6,06		6,04		6,48	6,45		
2 030°	5,96	6,38	6,44	6,50	6,35	6,44		6,49	6,31				
	6,08	6,44	6,54	6,56	6,40	6,38		6,50	6,26				
	5,50	5,99	6,34	6,48	6,44	6,42		6,44	6,23				
	5,85	6,24	6,44	6,51	6,40	6,42		6,47	6,27				
2 230°	6,44	6,55	6,62	6,63	6,34	6,28	6,30	6,33					
	6,23	6,66	6,69	6,59	6,29	6,35	6,32	6,35					
	6,27	6,66	6,68	6,55	6,42	6,25	6,31	6,44					
	6,31	6,62	6,66	6,59	6,35	6,29	6,31	6,37					
2 850°	6,30	6,44	6,27										
	6,26	6,33	6,32	6,35	6,29								
	6,18	6,41	6,24										
	6,24	6,39	6,27										

de l'échantillon global. Dans les différents cas, le gradient de température est suffisamment faible pour que les échantillons P_1, P_2, P_3 aient leurs caractéristiques très voisines.

Cependant l'analyse cinétique n'a été faite que sur le prélèvement P_2, ce qui expliquera certains écarts entre nos résultats et ceux obtenus par effet HALL; en effet les études d'effet HALL qui nécessitent des quantités de substances plus importantes ont été faites sur l'échantillon global $P_1 + P_2 + P_3$ [16].

La figure 2 représente les variations de la susceptibilité $\overline{\chi} = f(D)$, à température ordinaire en fonction de la durée D du traitement thermique, d'échantillons traités aux divers HTT.

2) *Variation thermique de la susceptibilité magnétique des cokes de brai.*

L'évolution du comportement magnétique des cokes de brai au cours de la graphitation est carac-

térisée par la croissance rapide de leur diamagnétisme lorsque HTT est compris entre 1 500 et 2 000°. Nous savons que ce phénomène commun à tous les carbones graphitables est dû à l'apparition progressive d'une contribution diamagnétique anisotrope caractérisée par une importante variation thermique.

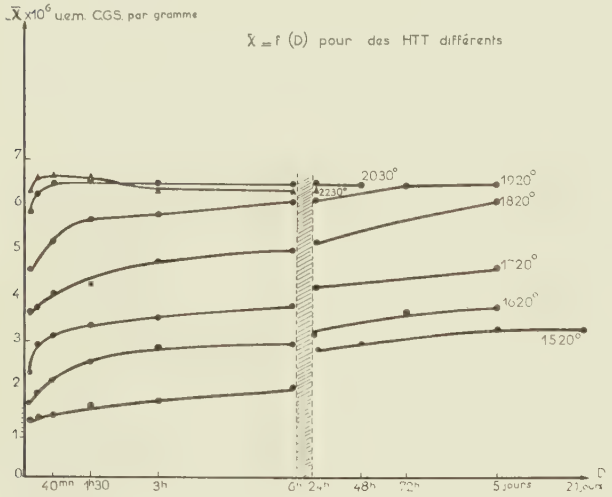


Fig. 2.

Cette anisotropie n'est pas directement mesurable sur une poudre, mais on peut la calculer avec une assez bonne précision à partir de la susceptibilité magnétique moyenne $\bar{\chi}$ (*). L'étude de la variation thermique de la susceptibilité magnétique a été faite sur les prélèvements P_2, préparés et définis précédemment. La variation thermique de la susceptibilité moyenne a été mesurée à l'aide d'une

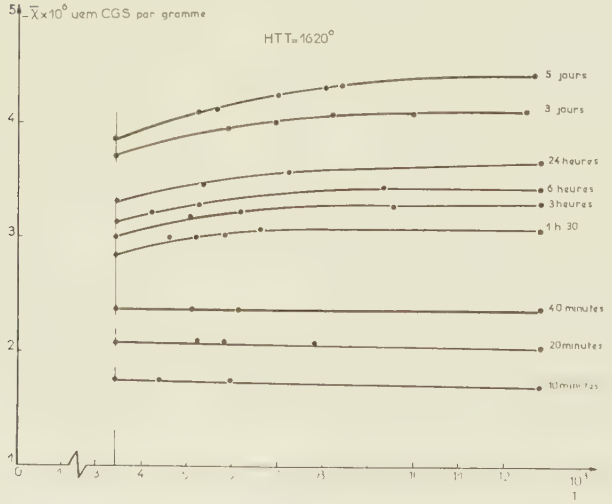


Fig. 3.

(*) Ceci est développé au chapitre suivant.

thermobalance mise au point au laboratoire ([13]). Nous avons obtenu pour chaque HTT, le réseau de courbes représentant la variation thermique de la susceptibilité magnétique $\bar{\chi}$ en fonction de l'inverse de la température, pour les différentes durées D du traitement. La figure 3 représente à titre d'exemple ce réseau de courbes pour HTT = 1 620°. La température varie de 78 °K à la température ambiante (294 °K). Nous avons consigné dans le tableau II, l'ensemble de nos résultats pour des températures choisies arbitrairement 78, 125, 166, 200, 294 °K. Les valeurs correspondantes de $\bar{\chi}$ ont été prises par interpolation sur les courbes expérimentales

$$\bar{\chi} = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$$

tracées pour chaque valeur de HTT et de D. L'ensemble de ces résultats est donnée avec une précision variant de 1 à 3 %.

Analyse des résultats magnétiques.

1) *Susceptibilité magnétique à* 294 °K.

Les résultats rassemblés dans le tableau I et représentés par le réseau de courbes (fig. 2) font ressortir les faits essentiels suivants :

— Le facteur durée de traitement thermique D est très important quelle que soit la température considérée; ce fait est d'ailleurs précisé sur la figure 4

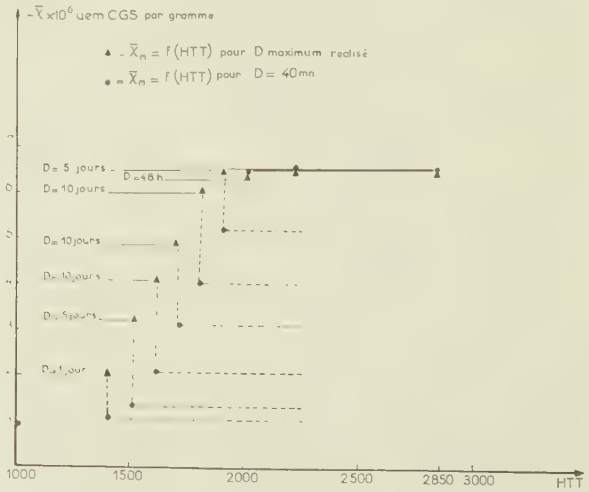


Fig. 4.

où sont portées les susceptibilités diamagnétiques en fonction de HTT pour deux durées de traitement très différentes (D = 40 mn et D = durée maximale réalisée).

TABLEAU II

$10^6 \chi$ *u e m* CGS par gramme à 294, 200, 166, 125, 78 °K.

HTT \ D	10 mn	20 mn	40 mn	1 h 30	3 h	6 h	24 h	48 h	72 h	5 j	$\frac{10^3}{T}$	T °K
1 520°	1,26	1,33	1,39	1,66	1,75	2,15		3,07		3,39		
1 620°	1,75	2,07	2,37	2,83	2,99	3,13	3,31		3,60	3,85		
1 720°	2,75	3,09	3,27	3,44	3,66	3,93	4,31					
1 820°	3,98	3,97	4,29	4,54	4,93	5,30	5,30			6,08+	3,4	294 °K
1 920°	4,84	4,93	5,37	5,89	5,99	6,11	6,15+		6,55	6,52		
2 030°	6,08	6,44	6,54	6,56	6,40	6,38	6,50	6,26				
2 230°	6,23	6,66	6,69	6,59	6,29	6,35	6,35					
2 850°	6,26	6,33	6,32	6,35	6,29							
1 520°	1,23	1,30	1,38	1,62	1,73	2,13	3,20			3,625		
1 620°	1,74	2,07	2,37	3,00	3,17	3,28	3,442		3,86	4,06		
1 720°	2,84	3,22	3,43	3,67	3,89	4,17	4,57					
1 820°	4,20	4,16	4,69	4,88	5,40	5,88	5,87			6,88	5	200 °K
1 920°	5,28	5,32	5,83	5,50	6,52	6,78	7,10		7,84	7,71		
2 030°	6,95	7,48	7,51	7,66	7,48	7,14	7,49	7,06				
2 230°	6,93	7,42	7,48	7,38		7,04	7,18					
2 850°	7,32	7,18	7,16	7,40	7,22							
1 520°	1,22	1,29	1,36	1,60	1,72	2,12		3,26		3,71		
1 620°	1,73	2,07	2,37	3,04	3,215	3,34	3,505		3,94	4,16		
1 720°	2,88	3,29	3,49	3,76	3,98	4,26	4,70					
1 820°	4,32	4,25	4,79	5,02	5,58	6,08	6,06			7,17		
1 920°	5,46	5,49	6,05	6,72	6,78	7,10	7,47		8,15	8,02	6	166 °K
2 030°	7,21	7,73	7,86	8,08	7,87	7,50	7,94	7,38				
2 230°	7,28	7,78	7,89	7,80		7,36	7,57					
2 850°	7,72	7,54	7,52	7,77	7,62							
1 520°	1,19	1,26	1,34	1,55	1,69	2,09		3,285		3,795		
1 620°	1,73	2,07	2,37	3,05	3,265	3,41	3,592		4,05	4,32		
1 720°	2,90	3,36	3,58	3,85	4,11	4,38	4,86					
1 820°	4,48	4,41	4,92	5,21	5,82	6,34	6,25			7,52		
1 920°	5,64	5,72	6,29	7,11	7,16	7,44	7,85		8,54	8,46	8	125 °K
2 030°	7,53	8,10	8,34	8,58	8,34	8,02	8,46	7,90				
2 230°	7,84	8,33	8,46	8,39		7,92	8,06					
2 850°	8,16	8,03	8,03	8,48	8,23							
1 520°	1,08	1,19	1,28	1,45	1,61	2,02		3,30		3,86		
1 620°	1,71	2,04	2,37	3,06	3,30	3,44	3,66		4,10	4,43		
1 720°	2,92	3,41	3,67	3,92	4,16	4,45	4,88					
1 820°	4,60	4,57	5,01	5,46	6,08	6,62	6,50			7,99	12,8	78° K
1 920°	5,82	5,92	6,52	7,41	7,60	7,88	8,08		9,03	9,10		
2 030°	7,81	8,53	8,89	9,15	8,90	8,66	9,09	8,75				
2 230°	8,60	9,22	9,32	9,21	8,82	8,91	8,73					
2 850°	8,66	8,89	8,77	8,95	8,80							

— A 1 520°, un état stationnaire dans la transformation carbone amorphe-graphite est atteint au bout de 120 h;

— Lorsque HTT est compris entre 1 620 et 1 900° l'état stationnaire de la transformation n'est pas atteint après un traitement thermique de 120 h, et il est d'autant plus long à obtenir que la température HTT est plus faible.

— A 2 230°, le maximum de susceptibilité (*) qui apparaît pour les durées de traitement inférieures à 3 h est dû vraisemblablement au fait que l'organisation bipériodique est d'autant plus rapide que HTT est grande tandis que le temps nécessaire au développement du système tripériodique est d'autant plus long que le système bipériodique est plus développé, comme on le montrera dans un mémoire ultérieur.

— Les études magnétiques des carbones prégraphitiques préparés à des températures HTT variables ne seront donc valables que dans la mesure où la durée D du traitement sera précisée, la structure du composé étant une fonction du facteur D.

(*) Ce maximum a été retrouvé par Fischbach. (Communication privée.)

2) *Variation thermique de la susceptibilité magnétique moyenne.*

Au diamagnétisme du produit initial (coke de brai traité à 1 100 °C) se superpose un paramagnétisme obéissant à la loi de Curie Weiss (*) : ce paramagnétisme subsiste dans les échantillons traités à 1 520 et 1 620 °C pour des durées de traitement D respectivement inférieures à 12 h et 1 h 30.

Lorsque D dépasse 12 h pour HTT = 1 520 °C et 1 h 30 pour 1 620 °C, on constate que la loi de variation thermique prend la forme habituelle ([23]).

$$(\chi_3 - \chi_1) = \chi_0 + K_0\left(1 - e^{-\frac{\theta}{T}}\right) \qquad (1)$$

Cette loi est également vérifiée pour l'ensemble des échantillons traités à HTT supérieure à 1 720 °C.

Les anisotropies $(\chi_3 - \chi_1)$, où χ_3 et χ_1 sont les susceptibilités principales suivant les directions parallèles et perpendiculaires à l'axe c du cristallite, sont reliées à la susceptibilité $\bar{\chi}$ mesurée par l'expression :

$$3\bar{\chi} = 2\chi_1 + \chi_3.$$

L'équation (1) peut s'écrire :

$$3(\bar{\chi} - \chi_1) = \chi_0 + K_0\left(1 - e^{-\frac{\theta}{T}}\right) \qquad (2)$$

ou encore :

$$-\mathrm{Log}\left[1 - \frac{3(\bar{\chi} - \chi_1)}{\chi_0 + K_0}\right] = \frac{\theta}{T} + \mathrm{Log}\left(1 + \frac{\chi_0}{K_0}\right)$$

où χ_0, K_0 et θ sont trois paramètres dépendant de la nature du carbone considéré. χ_0 désigne la fraction de l'anisotropie indépendante de la température. Ces paramètres peuvent être déterminés en portant

$$-\mathrm{Log}\left[1 - \frac{3(\bar{\chi} - \chi_1)}{\chi_0 + K_0}\right]$$

en fonction de 1/T ([21, 23]).

Une bonne détermination des paramètres nécessite une précision de l'ordre de 10^{-3} sur $\bar{\chi}$, cas des mesures d'anisotropie de Mme Poquet sur les pyrocarbones. La précision de 1 à 3 % obtenue ici sur la mesure des susceptibilités moyennes laisse une trop grande marge dans l'appréciation des paramètres et particulièrement de θ.

Pour garder un caractère cohérent à la détermination des paramètres χ_0 et K_0 nous avons pris arbitrairement θ constant et égal à la valeur moyenne de 300 °K. Cette valeur compatible avec les données expérimentales est cependant choisie parmi des valeurs très dispersées de telle sorte que si l'évaluation générale des paramètres garde un sens, leur valeur absolue reste sujette à caution.

Les paramètres χ_0 et K_0 ainsi déterminés en choisissant $\theta = 300$ °K sont rassemblés dans le tableau III.

L'évolution de K_0 en fonction de D et de HTT est analogue à celle de la susceptibilité magnétique $\bar{\chi}$ à la température ordinaire. K_0 décroît régulièrement pour tendre vers la valeur K_0 du graphite à HTT élevée ($K_0 = -28{,}5\ 10^{-6}$ pour le graphite).

Le comportement de χ_0 en fonction de D peut être rapproché de celui d'un pyrocarbone déposé à 2 100 °C et retraité ([21]) (fig. 5).

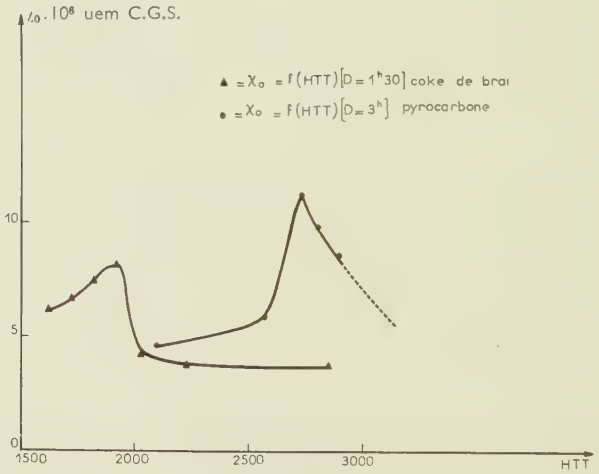


Fig. 5.

Lorsque le diamètre moyen L_a des cristallites croît, χ_0 atteint la valeur minimale de $-8{,}5\ 10^{-6}$, puis avec l'apparition de l'organisation tripériodique χ_0 croît pour atteindre une valeur voisine de celle du graphite ($-4{,}65\ 10^{-6}$).

Conclusion.

Les résultats précédents qui font ressortir l'influence considérable, et jusqu'à présent trop négligée, du temps dans le processus de graphitation, devraient aussi permettre d'étudier la cinétique de la transformation isotherme d'un carbone amorphe C_a (coke de brai traité à 1 100 °C) en un carbone partiellement graphité par traitement à une température comprise entre 1 400 et 2 000 °C. Au-dessus de cette température en effet, la susceptibilité diamagnétique est constante et ne renseigne plus sur l'évolution de la structure du carbone.

(*) Ce paramagnétisme n'apparaît pas très nettement dans cette étude du magnétisme statique mais son existence est confirmée par la résonance paramagnétique électronique ([25]).

TABLEAU III

Valeurs des Paramètres — $\chi_0 \cdot 10^6$ et — $K_0 \cdot 10^6$ uem C.G.S. pour $\theta = 300$ °K.

HTT \ D		10 mn	20 mn	40 mn	1 h 30	3 h	6 h	12 h	24 h	48 h	72 h	120 h	240 h
1 520°	K_0									2,03		4,06	3,53
	χ_0									7,02		6,68	6,92
1 620°	K_0				2,04	2,72	2,75		3,14		3,55	5,08	
	χ_0				6,28	6,34	6,73		7,02		7,94	7,43	
1 720°	K_0	1,52	2,95	3,56	4,29	4,47	4,65		5,81			7,55	9,05
	χ_0	6,38	6,45	6,61	6,68	7,22	7,92		8,20			8,46	8,56
1 820°	K_0	5,46	5,26	6,32	8,24	10,25	11,63		10,54			17,12	16,77
	χ_0	7,55	7,68	7,97	7,45	7,34	7,46		8,30			6,91	6,98
1 920°	K_0	8,15	8,67	10,17	13,45	14,34	15,51		17,17		22,18	22,80	
	χ_0	8,59	8,38	8,70	8,17	7,87	7,57		6,54		4,75	4,11	
2 030°	K_0	15,47	18,47	20,77	22,90	22,10	20,16		22,88	22,01			
	χ_0	7,39	6,62	5,45	4,14	4,17	5,35		4,22	3,81			
2 230°	K_0	20,95	22,63	23,25	23,46	22,37	22,63	23,96	21,04				
	χ_0	4,40	4,62	4,31	3,77	3,67	3,68	2,75	4,70				
2 850°	K_0	21,08	22,65	21,68	22,64	22,34							
	χ_0	4,50	3,61	4,17	3,78	3,68							

La réaction de transformation irréversible peut être représentée de la façon suivante :

$$C_a \rightarrow C_b \rightarrow C_l.$$

Le produit initial C_a est porté de la température ordinaire à HTT en 1 h. Le nouveau produit ainsi obtenu appelé C_b est maintenu à cette HTT pendant le temps D et l'origine des temps (D = 0) est l'instant où le produit atteint la température HTT.

A température HTT constante, le produit C_b évolue et donne finalement un produit C_l dont les propriétés varient de moins en moins vite pour des durées de traitement de plus en plus longues.

L'étude cinétique d'une telle transformation consiste à rechercher comment varie en fonction du temps la vitesse de cette transformation, c'est-à-dire la masse du produit transformé par unité de temps.

Or, le produit transformé ne peut être défini simplement. L'évolution de la transformation ne peut être suivie en effet que par l'évolution des propriétés cristallographiques et électroniques, et c'est finalement cet ensemble qui cerne la réalité du produit obtenu par traitement thermique.

Comment ces propriétés sont elles reliées aux masses des produits en présence, et quels sont ceux-ci? Telles sont les questions auxquelles il faudrait d'abord répondre. On voit donc que sans modèle à priori proposé, permettant le passage des propriétés électroniques aux structures, il est impossible d'étudier la cinétique proprement dite de la transformation. On en est donc réduit à analyser la cinétique de la propriété considérée, ici le diamagnétisme.

Nous avons tout au moins vérifié que les courbes $\chi = f$ (D) n'obéissent pas à une cinétique simple. Il apparaît qu'au moins deux transformations successives, l'une très rapide, l'autre plus lente, doivent être prises en considération.

L'évolution des caractéristiques cristallographiques et de certaines autres propriétés électroniques, en fonction de la durée de traitement, fera l'objet de mémoires ultérieurs. L'ensemble de ces données expérimentales permettra d'élaborer le modèle à partir duquel sera présentée l'exploitation quantitative complète des résultats exposés ici.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Mrozowski. — *Kinetics of graphitation.*

(2) Mering. — « Processus de la graphitation » — 10e réunion annuelle de la Société de Chimie Physique, Paris, 1960, *J. Chim. phys.*, **57**, 803.

(3) A. Pacault et A. Marchand. — 10e réunion annuelle

de la Société de Chimie Physique, Paris, 1960, *J. Chim. phys.*, **57**, 873.
(4) A. Pacault, A. Marchand et Coll. — 10e réunion annuelle de la Société de Chimie Physique, Paris, 1960, *J. Chim. phys.*, **57**, 893.
(5) Fair et Collins. — « Effect of residence time on graphitization at several temperatures », *Proc. 5 th. Carbon Conf. — Penn State* 1961, p. 503.
(6) M. Mazza, A. Marchand et A. Pacault. — *J. Chim. phys.*, 1962, p. 657.
(7) Kiive et Mrozowski. — *Proceedings of the third Carbon conference*, Buffalo, 1957, p. 61.
(8) J. Okada, A. Sekiguchi, T. Ishii. — *Proc. 5 the carbon. conf. — penn. State* 1961, p. 497.
(9) F. Boy. — *Thèse* 3e *cycle*, Bordeaux, 1961.
(10) Honda et Ouchi. — *Sci. Rep. Tohoku Univ.*, 1953, **37**, 55.
(11) Weiss. — *J. Phys., Rad.*, **5**, 1275, 744 et 895, 1911. Foex et Forrer *J. Phys. Rad.* **7**, 180, 1926.
(12) A. Pacault, A. Vankerkoven, J. Hoarau et J. Joussot-Dubien. — *J. Chim. phys.*, 1952, **49**, 470.
(13) A. Pacault, J. Duchene et J. Baudet. — *C.R. Acad. Sci.*, 1960, **250**, 3641.
(14) J. Cherville. — *Thèse* 3e *cycle*, Bordeaux 1961.
(15) J. Cherville, P. Bothorel et A. Pacault. — *Proceedings of the fifth conference on carbon, Pensylvania State Univ.*, 1961, p. 29.
(16) A. Forchioni. — *Thèse* 3e *cycle*, Bordeaux, 1963.
(17) H. Gasparoux. — *Thèse* 3e *cycle*, Bordeaux, 1962.
(18) J. Amiel. — *Thèse* 3e *cycle*, Bordeaux, 1964.
(19) Lampe étalon. — Philips no WIGGV 22*i*.
(20) Mazza, Gasparoux et Amiell. — « Contribution à l'étude cinétique de la graphitation II ». *J. Chim. phys.*, ce numéro.
(21) E. Poquet. — *Thèse d'Etat*, Bordeaux, 1963.
(22) A. Pacault et A. Marchand. — *C.R. Acad. Sci.*, 1955, **241**, 489.
(23) E. Poquet. A. Pacault *Carbon*, Vol. I, no 1, 1963, p. 71.
(24) D. B. Fischbach. — Communication VIe conférence Carbone, Pittsburg 1963.
(25) P. Delahes. — *Thèse* 3e *cycle*, Bordeaux, 1963.

Imprimé avec le périodique *Journal de Chimie Physique*. — Dépôt légal 2me trimestre 1964. — No 2392.
IMPRIMERIE DURAND LUISANT-CHARTRES. *Imprimé en France*

DEUXIEME PARTIE

ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

Extrait du *Journal de Chimie Physique*, 1964, p. 729.

N° 51. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA GRAPHITATION (2e Mémoire)

par M. MAZZA, H. GASPAROUX et J. AMIELL.

[*Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Bordeaux.*]

(*Manuscrit reçu le* 23.12.63.)

SOMMAIRE

Un précédent mémoire (1) traite de la cinétique de graphitation d'un coke de brai, suivie entre 1 400 et 3 000 °C, par la variation de sa susceptibilité diamagnétique.

L'étude cristallographique des échantillons précédemment définis (1), faite au moyen des rayons X, permet de suivre, en fonction du temps de traitement D et de la plus haute température (HTT) à laquelle l'échantillon a été traité, la variation des paramètres cristallins $\bar{g}$ et L_a; $\bar{g}$ est le degré de graphitation défini par Maire et Méring comme étant le taux de couches ayant subi l'opération de graphitation et L_a représente le diamètre moyen des plans graphitiques (2).

Ces deux paramètres ont été déterminés en enregistrant les raies de diffraction (002) et (10 l) de chaque échantillon P_2 (1), à l'aide d'un diffractomètre SECASI équipé d'un compteur à scintillations et d'une anticathode de cuivre (*).

Détermination de g et de L_a.

Mesure de g.

Le pic de diffraction (002) correspond à la réflexion des rayons X sur les plans graphitiques et le maximum d'intensité diffractée est obtenu lorsque la relation $2\,d_{002}\sin\theta = \lambda$ est vérifiée.

Connaissant la position du pic de diffraction θ et la longueur d'onde λ du rayonnement utilisé, on obtient donc immédiatement la valeur de d_{002}. Le degré de graphitation $\bar{g}$ est défini par la relation :

$$\bar{g} = \frac{3{,}44 - d_{002}}{3{,}44 - 3{,}354}$$

où 3,354 et 3,44 représentent l'espacement des plans dans le graphite et dans le carbone amorphe non graphité.

Le degré de graphitation $\bar{g}$ est relié à la probabilité P_1 (2) d'ordonnance mutuelle d'une paire de couches par l'expression :

$$P_1 = g^2$$

Mesure de L_a.

L_a est déterminée en comparant le profil expérimental des raies à des profils théoriques établis par Gasparoux pour différentes valeurs de L_a en utilisant la formule de Warren (3); on cherche quelle est la valeur de L_a qui donne la meilleure superposition de la courbe expérimentale et de la courbe théorique (*).

Des abaques ont été construites pour des valeurs de L_a comprises entre 70 et 500 Å et toutes les courbes ont été ensuite normalisées (3).

Les déterminations précises de L_a deviennent impossibles lorsque sa valeur dépasse 500 Å; les pics de diffraction en effet sont alors très étroits et une forte variation de la valeur théorique donnée à L_a n'entraîne qu'une faible modification de profil théorique calculé.

Par contre, lorsque L_a est inférieure à 500 Å et si on ne considère que la partie de la bande de diffraction qui est voisine du sommet, on arrive facilement à trouver une courbe théorique qui se superpose parfaitement à la courbe expérimentale. L_a est alors déterminée avec une précision de l'ordre de 10 % dans les cas les plus défavorables.

(*) Le carbone prégraphitique, mélangé à de la colle très diluée est étendu d'une façon uniforme sur une petite plaquette de verre de façon à former une pellicule de 1/10 à 2/10 de mm d'épaisseur. La plaquette est alors placée sur le goniomètre du diffractomètre.

(*) Bouraoui (4) utilise une méthode de détermination du diamètre des couches qui est plus élaborée et qui consiste à analyser plusieurs bandes successives pour essayer d'éliminer les effets de distorsion; il obtient ainsi des valeurs un peu différentes de celles obtenues par cette méthode, mais la technique utilisée est beaucoup plus laborieuse et conduit vraisemblablement à un paramètre dont la signification diffère notablement de celle de L_a déterminée par la méthode de Warren-Méring (2, 3).

TABLEAU I

D / HTT	10 mn	20 mn	40 mn	1 h 30	3 h	6 h	12 h	24 h	48 h	72 h	120 h	240 h
1 520 °C $\bar{g}$	0	0,01		0,03		0,05		0,07	0,08		0,09	0,07
L_aÅ	40	50		60		70		80	90		100	90
1 620 °C $\bar{g}$	0,07	0,05	0,05	0,09	0,09	0,10		0,14			0,17	0,18
L_aÅ	70	80		90	85	100		120			130	140
1 720 °C $\bar{g}$	0,07	0,09	0,10	0,13	0,16	0,18		0,20			0,20	0,19
L_aÅ	75			90	90	110		135			160	160
1 820 °C $\bar{g}$	0,11	0,13	0,14	0,15	0,15	0,15		0,16			0,24	0,28
L_aÅ	100				120	150		160			200	220
1 920 °C $\bar{g}$	0,15	0,15	0,23	0,24	0,24	0,24		0,25		0,30	0,40	
L_aÅ	140		135		150	170		180		200	240	
2 030 °C $\bar{g}$	0,24	0,28	0,33	0,44	0,54	0,67			0,64			
L_aÅ	140	180	220	240	260	300			320			
2 230 °C $\bar{g}$	0,38	0,42	0,47	0,54	0,65	0,72	0,72	0,78			0,75	
L_aÅ	180	200	220	240	260	300	320	340				
2 850 °C $\bar{g}$	0,87	0,90	0,91	0,95	0,96							
L_aÅ	500	> 500	> 500	> 500	> 500							

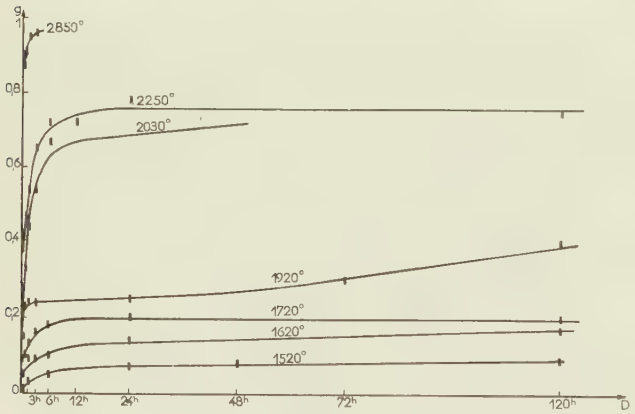


Fig. 1.

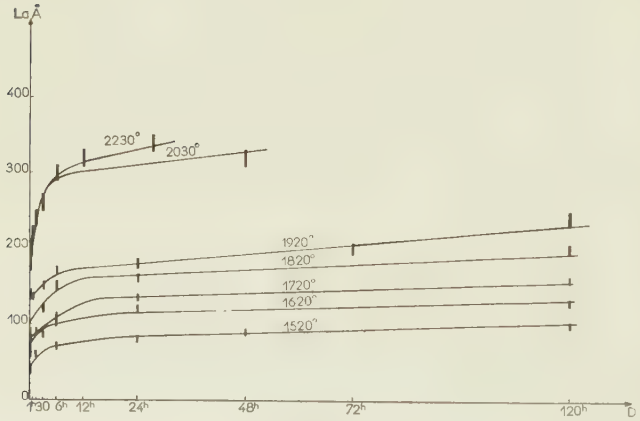


Fig. 2.

Résultats.

Le tableau I réunit les différentes valeurs de $\bar{g}$ et de L_a obtenues pour des durées de traitement D variables et pour plusieurs valeurs de HTT. Les figures 1 et 2 représentent respectivement les variations de $\bar{g}$ et de L_a en fonction de la durée de traitement D pour chaque HTT. La figure 3 montre le bon

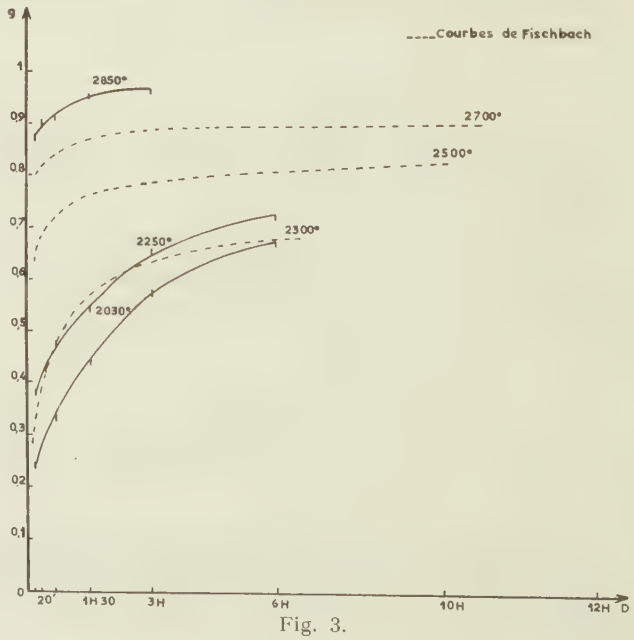


Fig. 3.

accord qui existe entre ces résultats et ceux de FISCHBACH [6], les légères différences dans les formes des courbes proviennent vraisemblablement de la manière dont a été fait le choix de l'origine du temps et de la précision avec laquelle les températures supérieures à 2 000° sont définies.

Les figures 1 et 2 montrent que $\bar{g}$ et L_a augmentent lorsque la durée de traitement D croît; cependant, malgré les valeurs élevées de D et de HTT, le degré de graphitation $\bar{g}$ n'atteint pas sa limite théorique égale à 1. La distribution des courbes de la figure 1 met en évidence deux domaines de cinétique différents suivant que HTT est supérieure ou inférieure à 1 900 °C. Cette discontinuité est confirmée par l'apparition de la modulation (101) caractéristique de l'organisation tripériodique qui se manifeste à HTT = 2 030 °C lorsque la durée de traitement égale 20 mn. La modulation n'apparaît qu'au bout de 24 h lorsque HTT = 1 920 °C (fig. 4).

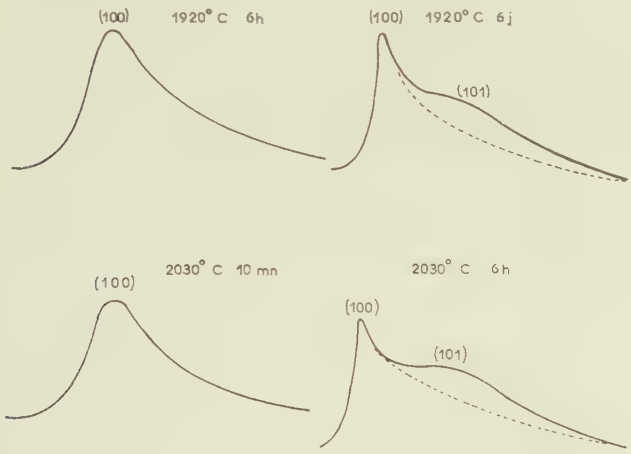


Fig. 4.

La modulation s'accompagne d'une augmentation de $\bar{g}$ et de L_a et on peut noter que la bande (101) devient visible pour $\bar{g}$ voisin de 0,25; c'est donc en se rapprochant que les plans peuvent s'orienter les uns par rapport aux autres et amorcer ainsi une séquence graphitique.

Ces résultats doivent être rapprochés de ceux obtenus avec le pyrocarbone déposé à 2 100 °C et retraité à différentes températures supérieures à 2 100 °C [3, 5].

L'importance du facteur D sur l'évolution des paramètres cristallins $\bar{g}$ et L_a apparaît très nettement sur la figure 5.

Étude Cinétique.

L'étude cinétique d'une transformation

$$C_a \rightarrow C_b \rightarrow C_1$$

(carbone amorphe → carbone en cours de graphitation) consiste à rechercher comment varie en fonction du temps la vitesse de cette transformation c'est-à-dire la masse de produit transformé par unité de temps. Toute propriété reliée à la masse peut donc être utilisée pour étudier la loi de vitesse. On ne connaît malheureusement pas la façon dont $\bar{g}$ et L_a sont reliés aux masses de produits transformés; on ne peut donc qu'étudier les variations de $\bar{g}$ et de L_a en fonction de D.

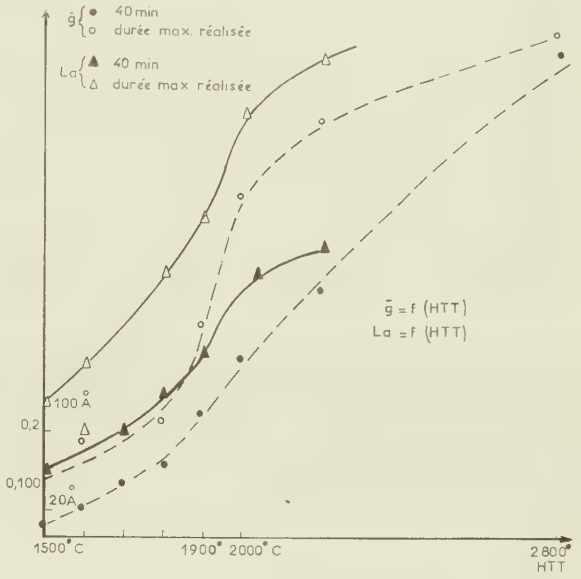


Fig. 5.

Or, aucune loi simple ne semble relier L_a à D. En revanche, on peut paramétrer les courbes cinétiques (*) $g = f(D)$ par une expression de la forme

$$\mathrm{Log}(g_{i1} - g) = -k_i\, D + C$$

qui représente une transformation du premier ordre (g_{i1} étant la valeur limite de g) (**) mais dans laquelle g_{i1} dépend de la valeur de HTT.

Il en résulte qu'on ne peut considérer ces courbes cinétiques comme représentant une même transfor-

(*) Ceci n'est possible que pour des valeurs de HTT supérieures à 2 000°. Au-dessous de cette température de traitement, g varie en effet trop peu — à 1 900 °C, il atteint 0,28 pour D = 240 h — compte tenu de la précision des mesures, pour permettre de paramétrer les courbes $g = f(D)$.

(**) g_{i1} est en principe un paramètre adaptable mais on constate qu'en pratique sa valeur coïncide avec la valeur de g atteinte au bout d'un très long temps de traitement. On a trouvé

HTT	g_{i1}	k_i en h^{-1}
2 030 °C	0,65	0,42
2 230	0,72	0,61
2 850	0,96	1,50

mation à des températures différentes. Il est donc impossible de calculer simplement une énergie d'activation à partir des différentes constantes de vitesse k_i.

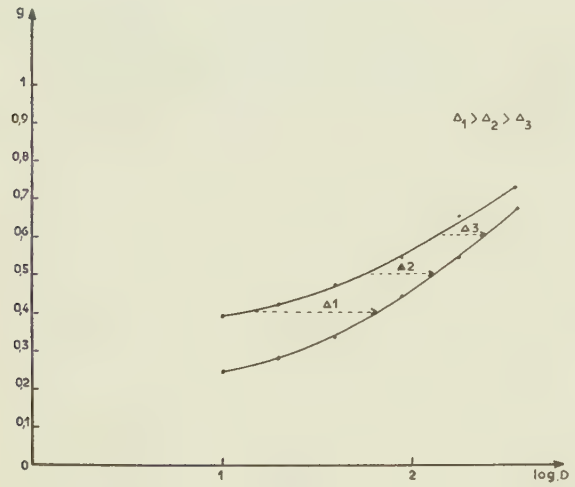


Fig. 6.

On peut essayer, comme le fait FISCHBACH, de superposer les courbes cinétiques $g = f(\log D)$ par une translation parallèle à l'axe des abscisses, ce qui suppose implicitement que la transformation est la même quelle que soit HTT et que son ordre est le même pour un même degré d'avancement.

Nos résultats ne permettent pas d'affirmer la validité de cette hypothèse, ni d'ailleurs de faire une telle superposition (fig. 6). Il en résulte que si les résultats qualitatifs sont intéressants et remettent en question un certain nombre de travaux antérieurs, leur analyse quantitative reste impossible tant que des données numériques plus abondantes et plus précises n'auront pas été obtenues et tant qu'un modèle à priori envisagé ne mettra pas sur la voie de l'interprétation des phénomènes. Ces questions seront abordées dans un mémoire ultérieur.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. MAZZA. — Contribution à l'étude cinétique de la graphitation (1) Étude magnétique, *J. Chim. phys.* (sous presse).
(2) J. MAIRE et J. MERING. — Processus de la graphitation *J. Chim. phys.*, 10e réunion de la Société de Chimie Physique, Paris, 1960, p. 803.
(3) H. GASPAROUX. — *Thèse de* 3e *cycle*, Bordeaux, 1962.
(4) A. BOURAOUI. — *Thèse*, Paris, (sous presse), 6th Carbon Conference, Pittsburgh, 1963.
(5) E. POQUET, L. ESPAGNO, R. GAY et H. GASPAROUX. — Évolution des paramètres cristallins d'un pyrocarbone en fonction du traitement thermique, *C.R.*, 1962, **225**, 2594.
E. POQUET. — *Thèse*, Bordeaux, 1963.
(6) FISCHBACH. — *Nature* (à paraître), communication privée.
ART. 190.

Imprimé avec le périodique *Journal de Chimie Physique*. — Dépôt légal 2me trimestre 1964. — No 2392.
IMPRIMERIE DURAND LUISANT-CHARTRES. *Imprimé en France*

TROISIEME PARTIE

CORRELATIONS

CONCLUSION

I

CORRELATIONS

Les études qui précèdent se rapportent au diamagnétisme et aux paramètres cristallographiques des carbones. Nous avons déjà fait remarquer qu'il serait vain de prétendre tirer de ces seuls résultats une interprétation générale du processus de graphitation et de sa cinétique. Seule la connaissance de l'ensemble des propriétés structurales et électroniques pourra permettre l'élaboration du modèle indispensable pour mener à bien cette étude globale : les travaux poursuivis actuellement au Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Bordeaux tendent vers cet objectif.

Il est cependant intéressant de mettre en évidence dès à présent certaines corrélations entre les résultats qui ont été précédemment présentés.

1/ Corrélations entre le diamagnétisme et les propriétés structurales.

La figure 1 montre que la susceptibilité moyenne $\overline{\chi}$ varie quasi-linéairement en fonction de L_a avant de se stabiliser au voisinage de $-6,5 \times 10^{-6}$ u e m CGS par gramme. Les points expérimentaux correspondent aux échantillons les plus divers (traités au-dessous de 2000°C) se groupant de manière très satisfaisante au voisinage d'une droite. Cette constatation n'est pas inattendue puisque le diamagnétisme des porteurs de charges libres paraît à priori devoir augmenter régulièrement avec le volume dans lequel ils sont localisés. Lorsque L_a dépasse 200 Å, $\overline{\chi}$ ne varie plus guère. Cela signifie sans doute, non pas que le diamagnétisme soit alors indépendant de L_a, mais que l'intervention d'interactions fortes entre plans graphitiques voisins provoque un abaissement du diamagnétisme qui compense à peu près l'augmentation que tendrait à produire l'accroissement de L_a. Nous avons d'ailleurs déjà noté que certaines courbes relatives à l'évolution de $\overline{\chi}$ en fonction de D présentent un maximum (figure 2 - 1ère Partie).

La vitesse d'organisation "bipériodique" du carbone (croissance de L_a) l'emporte alors sur la vitesse d'organisation "tri-périodique" du réseau graphitique (croissance de g).

2/ Corrélations entre les paramètres qui caractérisent le diamagnétisme.

Nous avons vu que les valeurs χ_o , K_o , θ ou T_o sont difficiles à déterminer avec précision; mais le rapport $\overline{\chi}_{78°}/\overline{\chi}_{294°}$ des susceptibilités moyennes à 78° et 294° K peut être facilement obtenu. Or, ce rapport caractérise en quelque sorte l'allure de la variation thermique de $\overline{\chi}$. La figure 2, où l'on a porté $\overline{\chi}_{78°}/\overline{\chi}_{294°}$ en fonction de $\overline{\chi}_{294°}$, montre clairement une discontinuité dans le comportement de la variation thermique de $\overline{\chi}$ lorsque $\overline{\chi}_{294°}$ atteint - 6, x10^{-6} u e m CGS par gramme. Nous y voyons l'indication d'un changement de structure du carbone, dont le réseau "bipériodique" devient "tripériodique".

Cette existence de deux phases successives dans le processus de graphitation a déjà été mise en évidence par notre étude de la variation de g en fonction de la durée D du traitement thermique (Figure 1, 2ème Partie) : au voisinage de 2000°, la cinétique de croissance du taux de graphitation marque une discontinuité remarquable que nous avons notée. Les études récemment menées par d'autres chercheurs sur cette même série de cokes de brai confirment tout à fait cette conclusion. FORCHIONI, BOISARD et DELHAES (1) ont en effet étudié les propriétés galvanomagnétiques (effet Hall et magnétorésistance) et le paramagnétisme (par résonance paramagnétique électronique) de nos échantillons. Les figures (3), (4), (5), (6) présentent leurs résultats : l'existence de deux processus successifs de graphitation apparaît clairement dans l'évolution du coefficient de Hall et du paramagnétisme. Ces résultats, comme les nôtres, montrent que c'est au voisinage de 1900-2000° que s'effectue la transition du premier au second domaine de graphitation.

Au cours de la première phase, c'est-à-dire lorsque s'élaborent les structures bi-périodiques, les interactions entre couches graphitiques voisines sont nulles ou très faibles. L'espacement des couches reste d'ailleurs toujours nettement supérieur à 3,40 Å .

Le carbone est turbostratique et ses propriétés peuvent sans doute être interprêtées grâce au modèle proposé par MARCHAND (2), le paramètre d'interaction γ_1 étant supposé nul.

La susceptibilité paramagnétique d'un tel carbone est donnée à 0° K par la formule (3)

$$\chi_{po} = A\mu_B^2\left(\varepsilon_o + \frac{\Delta E}{2}\right)$$

où A est une constante, μ_B est le magnéton de Bohr, ΔE la largeur de la bande d'énergie interdite entre la bande de valence et celle de conduction, ε_o la différence d'énergie entre le sommet de la bande de valence et le niveau de Fermi. Le paramagnétisme d'un carbone doit donc tendre, au cours de la première phase de la graphitation, vers une valeur très faible ou nulle puisque ΔE et ε_o tendent en même temps vers zéro. C'est effectivement ce que montre la figure (5).

On constate que simultanément le coefficient de Hall prend des valeurs positives croissantes, caractéristiques sans doute de la structure bipériodique : le modèle du carbone turbostratique (3), comme d'ailleurs celui de WALLACE (4) relatif au graphite bidimensionnel, permet en effet de prévoir théoriquement ce résultat.

Mais ce premier processus de graphitation ne paraît pas pouvoir se poursuivre indéfiniment. A 1920°C le coefficient de Hall se stabilise à une valeur maximale (Figure 4) tant que la durée du traitement ne dépasse pas 6 heures, puis commence à décroître. D'une manière parfaitement simultanée, le taux de graphitation (Figure 3) reste constant et égal à 0,24, puis recommence à croître : le processus d'organisation tripériodique est déclenché.

La distance entre les couches graphitiques décroît alors au-dessous de 3,40 Å et les interactions entre couches voisines deviennent importantes : il faut interpréter les propriétés électroniques de ces carbones en admettant que le paramètre d'interaction γ_1 croît. (γ_1 paramètre lié aux interactions entre plans voisins, en particulier entre atomes de carbone A et A').

Nous avons déjà noté qu'à cette structure tripériodique correspond sans doute un diamagnétisme plus faible que celui du graphite bidimensionnel (5). En ce qui concerne le paramagnétisme, la formule (3)

$$\chi_{p_o} = A \mu_B^2 \left(\frac{\gamma_1}{\pi} + \frac{\Delta E}{4} + \frac{\varepsilon_o}{2} \right)$$

montre que la susceptibilité à 0° K doit tendre, à mesure que la graphitation progresse, vers une valeur non nulle voisine de celle qu'on obtient pour le graphite ($\gamma_1 = 0,27$ eV, $\Delta E = \varepsilon_o = 0$). C'est effectivement ce que l'on observe (Fig. 6). Enfin l'intervention d'interactions fortes entre plans graphitiques provoque un recouvrement partiel des bandes de valence et de conduction (paramètre γ_2 non nul dans le modèle de SLONCZEWSKI et WEISS (5); il en résulte la coexistence à toute température, dans le carbone, de trous positifs et d'électrons libres, ces derniers étant un peu plus mobiles : le coefficient de Hall doit donc progressivement décroître, s'annuler et devenir négatif comme dans le cas du graphite. L'expérience (Fig. 4) confirme ces prévisions.

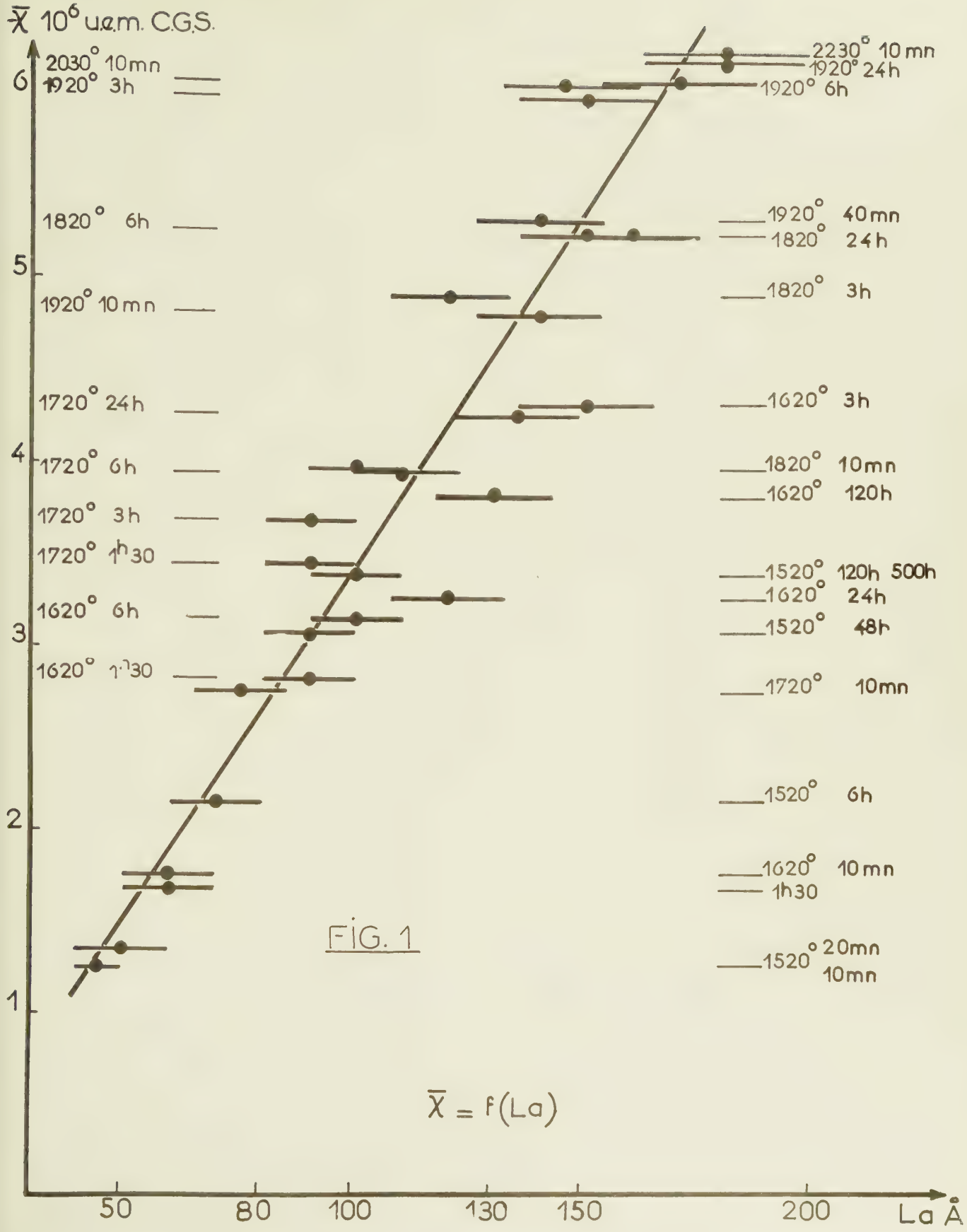

$\bar{X}$ 10^6 u.e.m. C.G.S.
6
5
4
3
2
1
2030° 10mn
1920° 3h
1820° 6h
1920° 10mn
1720° 24h
1720° 6h
1720° 3h
1720° 1h30
1620° 6h
1620° 1h30
2230° 10mn
1920° 24h
1920° 6h
1920° 40mn
1820° 24h
1820° 3h
1620° 3h
1820° 10mn
1620° 120h
1520° 120h 500h
1620° 24h
1520° 48h
1720° 10mn
1520° 6h
1620° 10mn
1h30
1520° 20mn
10mn
50
80
100
130
150
200
La Å
$\bar{X} = f(La)$

FIG. 1

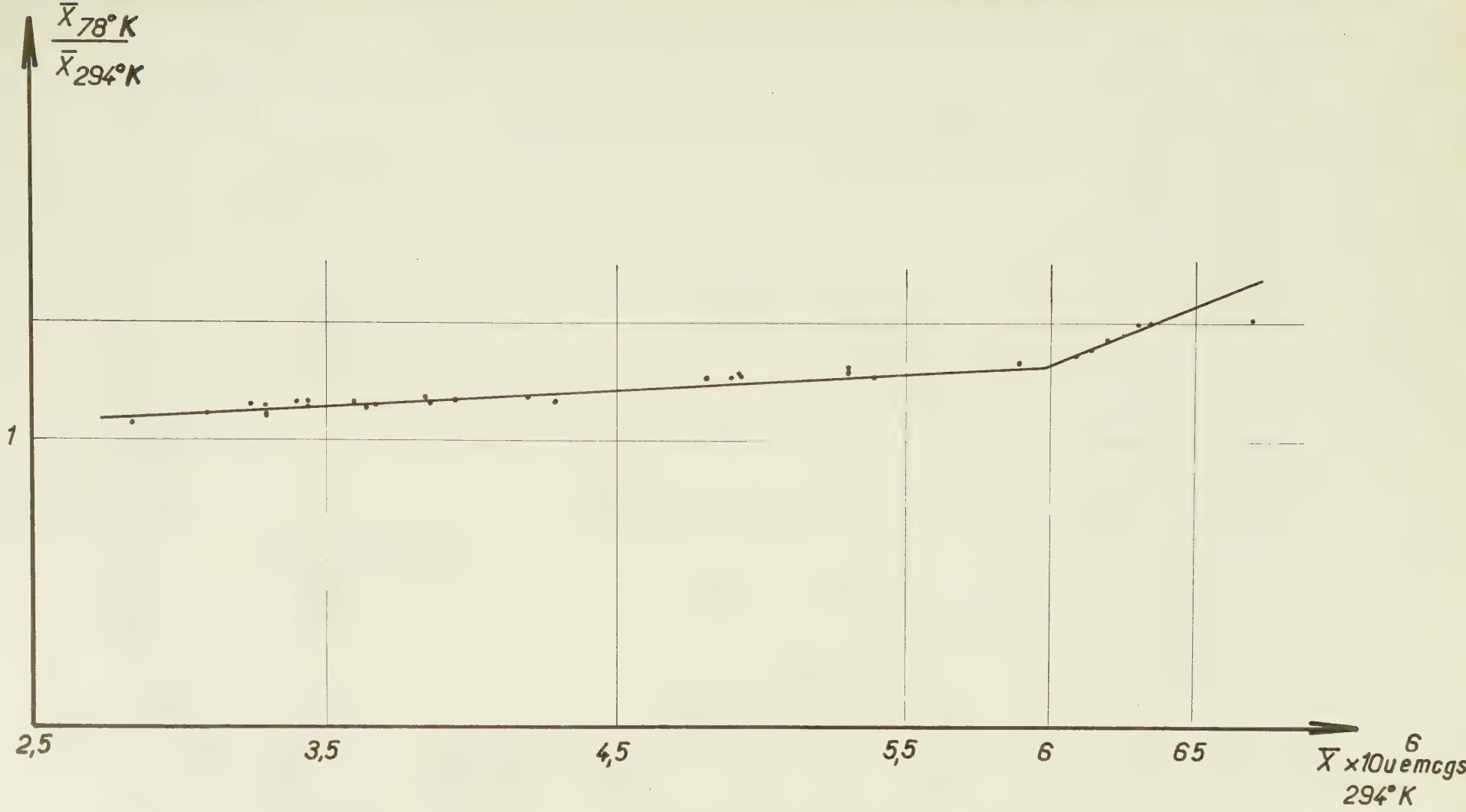


Fig.- 2-

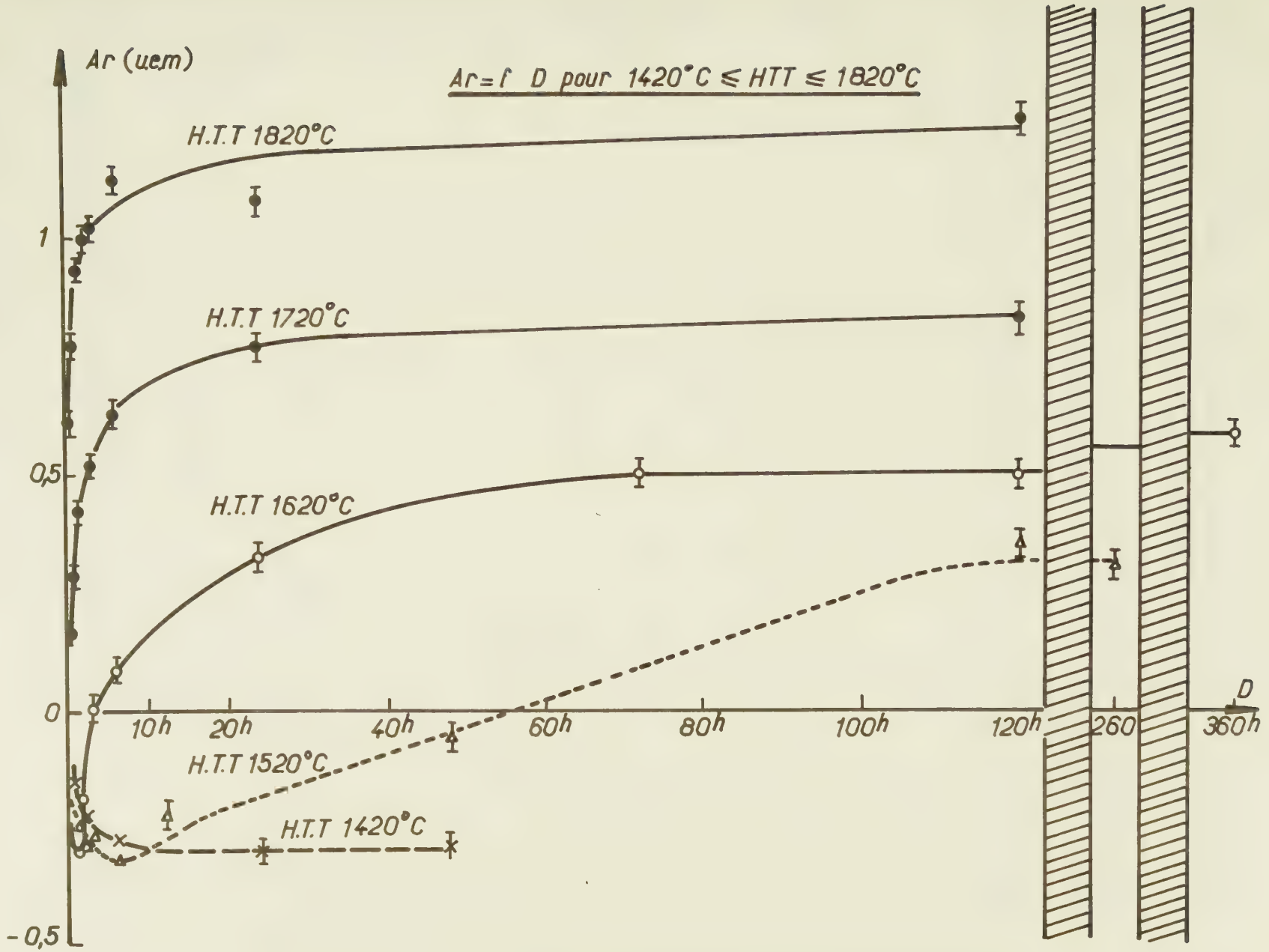

Ar (u.e.m)
Ar = f D pour 1420°C ≤ HTT ≤ 1820°C
H.T.T 1820°C
H.T.T 1720°C
H.T.T 1620°C
H.T.T 1520°C
H.T.T 1420°C
1
0,5
0
- 0,5
10h
20h
40h
60h
80h
100h
120h
260
360h
D

Fig.- 3-

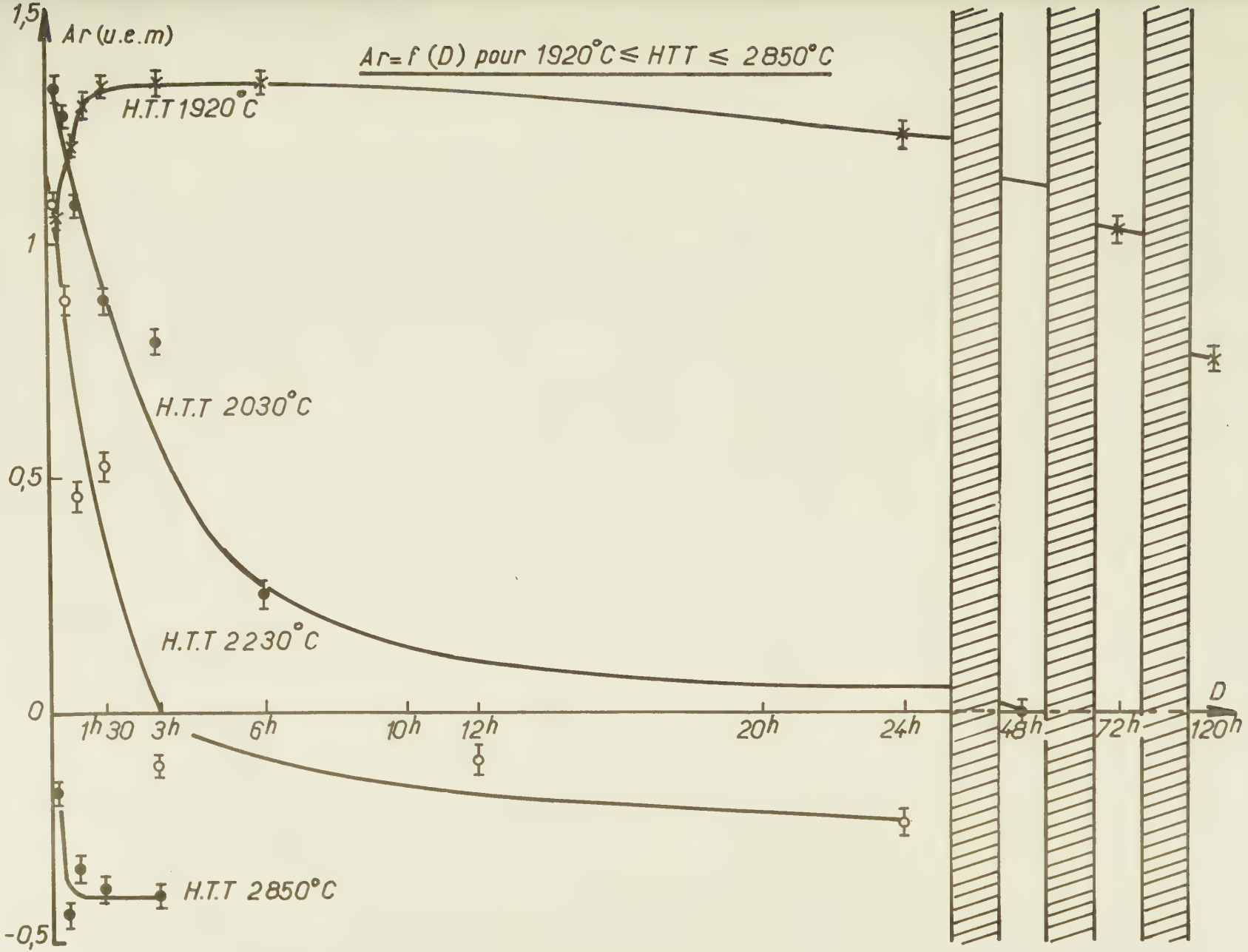
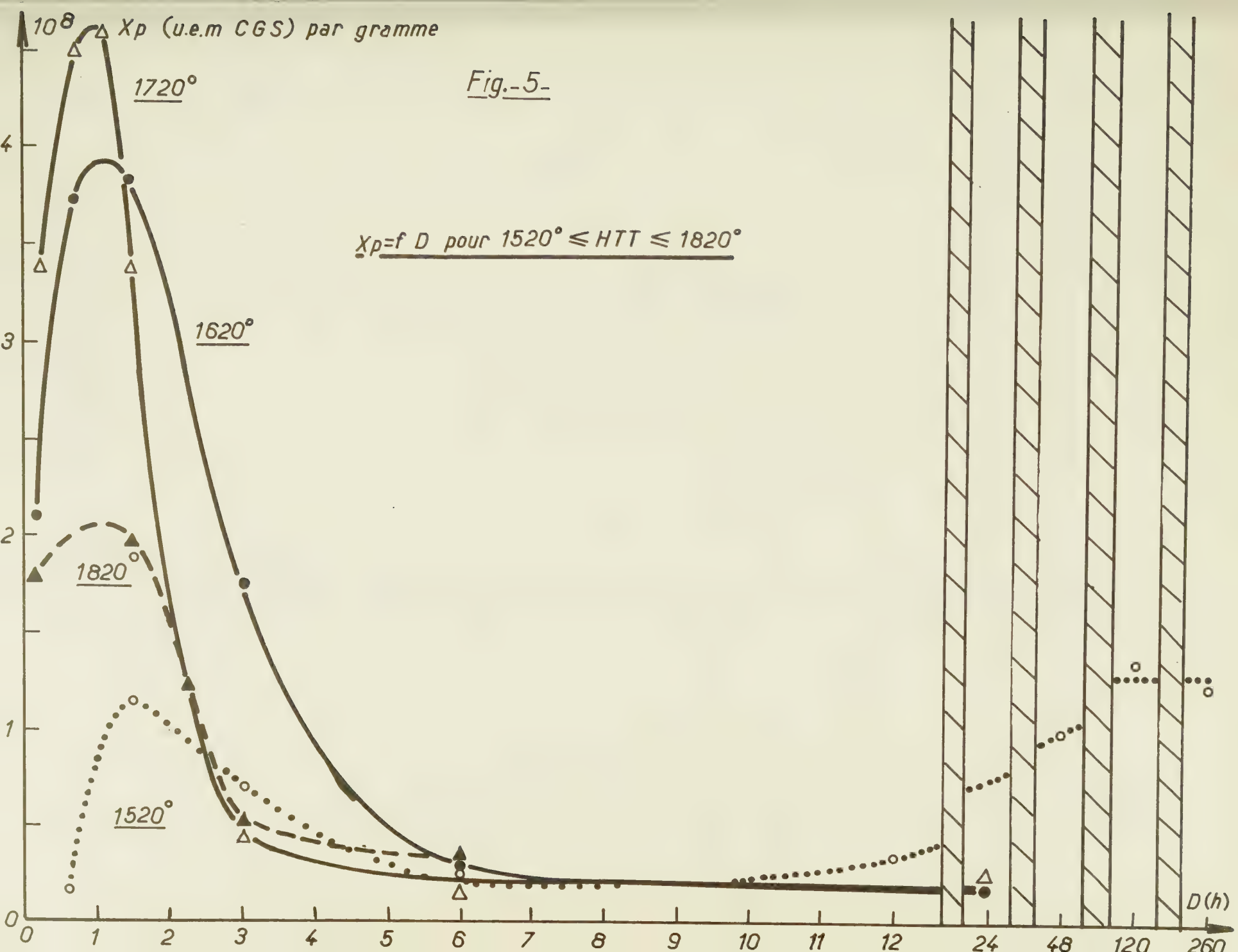
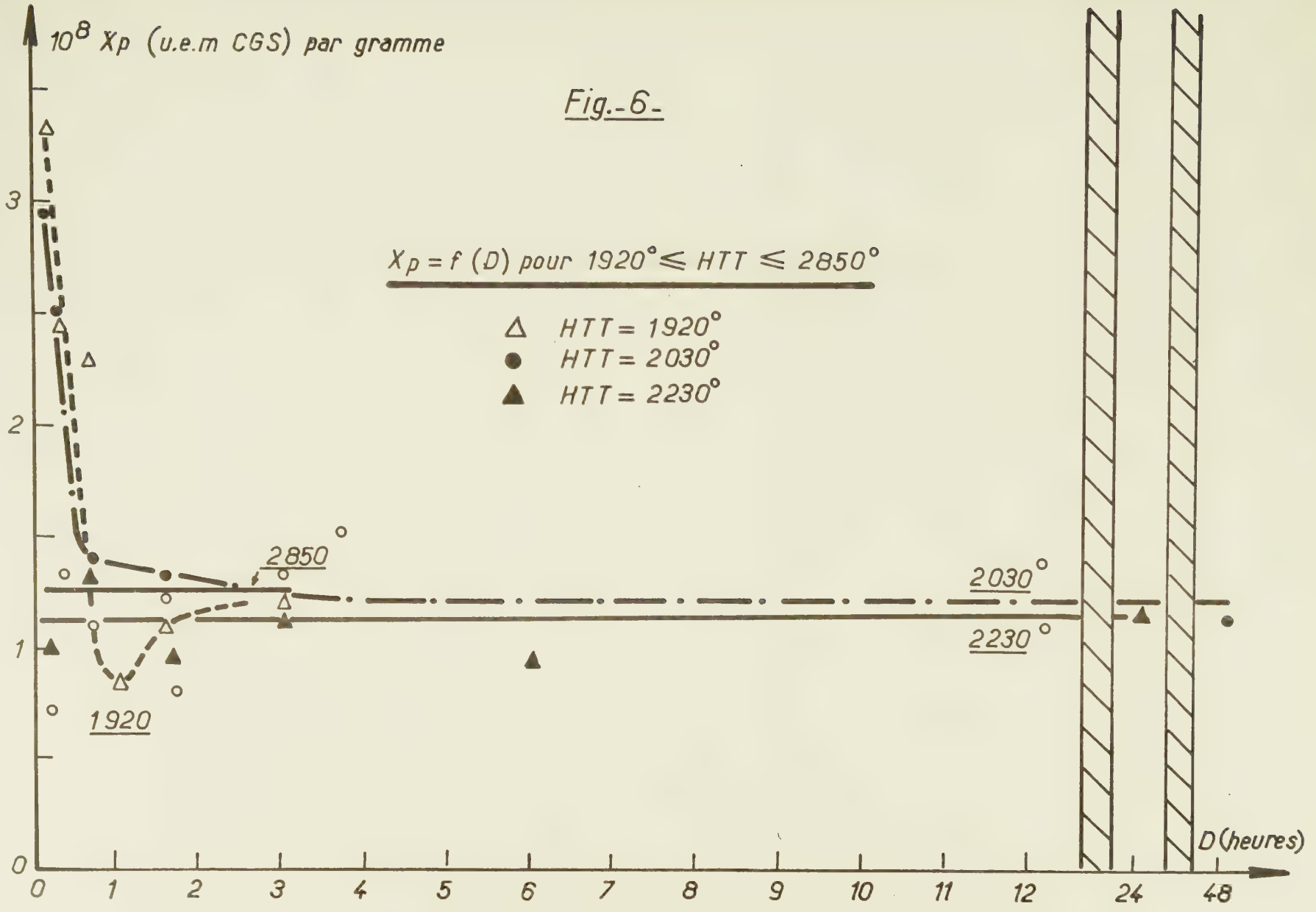

Ar (u.e.m)
Ar = f (D) pour 1920°C ≤ HTT ≤ 2850°C
H.T.T 1920°C
H.T.T 2030°C
H.T.T 2230°C
H.T.T 2850°C
1,5
1
0,5
0
-0,5
1h 30
3h
6h
10h
12h
20h
24h
48h
72h
120h
D

Fig.-4-


10^8 Xp (u.e.m CGS) par gramme
Fig.-5-
Xp=f D pour 1520° ≤ HTT ≤ 1820°
1720°
1620°
1820°
1520°
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
24
48
120
260
D(h)


10^8 Xp (u.e.m CGS) par gramme
Fig.-6-
Xp = f (D) pour 1920° ≤ HTT ≤ 2850°
HTT = 1920°
HTT = 2030°
HTT = 2230°
2850°
2030°
2230°
1920
D (heures)
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
24
48

BIBLIOGRAPHIE

1- FORCHIONI, BOISARD, DELHAES - à paraître J. Chim. Phys.

2- MARCHAND - C.R. 256, 3070 (1963).

3- MARCHAND et DELHAES - C.R. 256, 3296 (1963).

4- WALLACE - Phys. Rev. 1947, 71, 622.

5- Mac LURE - Communication privée - article à paraître dans Phys. Rev.

6- SLONCZEWSKI et P.R. WEISS - Phys. Rev. 1957, 109, 272.279.

CONCLUSION

Les résultats obtenus soit en étudiant le diamagnétisme, soit en mesurant les paramètres cristallins font ressortir l'influence considérable et jusqu'à présent trop négligée du temps, dans le processus de graphitation des cokes de brai.

En outre, nos premiers travaux et ceux qui les ont suivis, permettent d'établir de manière certaine que la graphitation est en fait un processus complexe, comprenant au moins deux phases successives correspondant, la première à la croissance des ensembles aromatiques à deux dimensions, la seconde à la mise en place d'une structure régulière dans les trois dimensions. Le passage de l'une à l'autre de ces phases exige une température de traitement minimale. Il s'effectue après une période d'induction relativement longue, lorsque HTT excède de peu cette valeur critique.

Un processus cinétique aussi complexe ne peut évidemment pas être interprêté quantitativement par l'hypothèse d'une réaction d'ordre simple. Les considérations que nous venons de développer montrent cependant que nous disposons d'un modèle qui rend compte qualitativement de l'évolution observée. Des travaux plus précis, menés au voisinage de la valeur critique de HTT, permettront sans doute de préciser ce modèle et d'aboutir bientôt à une interprétation quantitative satisfaisante de la cinétique de la graphitation.

APPENDICE

FOUR
REGULATION DE LA TEMPERATURE

I

FOUR

La graphitation a été réalisée dans des fours construits et mis au point au Laboratoire.

La quantité d'échantillon traitée varie de un à dix grammes pour un domaine de température compris entre 1000° et 3000°C.

Le four est constitué par une résistance de graphite de pureté nucléaire, permettant d'élever la température rapidement : ce type de four présentant divers avantages sur les fours à induction : conditionnement de l'atmosphère, matériaux isolants, encombrement.

Le four est constitué (Figre 1) d'un cylindre en acier C de longueur 250 mm et de diamètre 160 mm, constituant l'enveloppe C du four fermé aux extrémités par deux plaques de cuivre portant chacune un presse-étoupe. Ces presse-étoupes ont pour rôle de permettre le passage du courant des bornes fixées sur la plaque de cuivre à la résistance R qui est un simple tube coaxial au cylindre d'acier. Ce résistor de diamètre variable (22-34 mm) mesure 300 mm de longueur. Le contact tube presse-étoupe est réalisé grâce à de la poudre de graphite. Ce procédé, utilisé à l'Institut Batelle pour des fours du même type, permet de réduire considérablement les résistances de contact par serrage des presse-étoupes et les risques de rupture du tube de graphite. On évite ainsi l'inconvénient majeur des fours à résistance de graphite; détérioration rapide des surfaces de contact au niveau des amenées de courant au résistor; en effet, l'existence d'une importante résistance de contact provoque une élévation de température locale et, par suite, une destruction rapide des pièces; la présence de poudre de graphite entre le résistor et l'amenée de courant permet d'absorber sans risque pour la résistance de graphite les contraintes dues aux dilatations différentes du cuivre et du graphite. Deux jaquettes permettent la réfrigération des presse-étoupes, de la glace de visée et des plaques de cuivre qui les supportent.

Aux extrêmités des presse-étoupes sont ménagés les supports pour la glace de visée qui permet la lecture pyrométrique; au-dessus un ajutage permet le passage d'un courant gazeux(A, N_2....) ou la réalisation éventuelle du vide à l'intérieur du four.

L'isolement calorifique du four est réalisé au moyen de noir de carbone; celui-ci occupe tout le volume compris entre le résistor et l'enveloppe du four. Le four est alimenté par un transformateur à bain d'huile refroidi dont le primaire comporte un régulateur d'induction permettant d'obtenir un réglage fin; le secondaire possède plusieurs bornes de sortie de 0 à 20 volts; l'intensité du courant qui traverse le résistor de graphite varie de 500 à 1500 ampères; pour supporter de telles intensités, nous avons utilisé des tresses en cuivre aluminé, dont les cosses sont réfrigérées.

° ° °

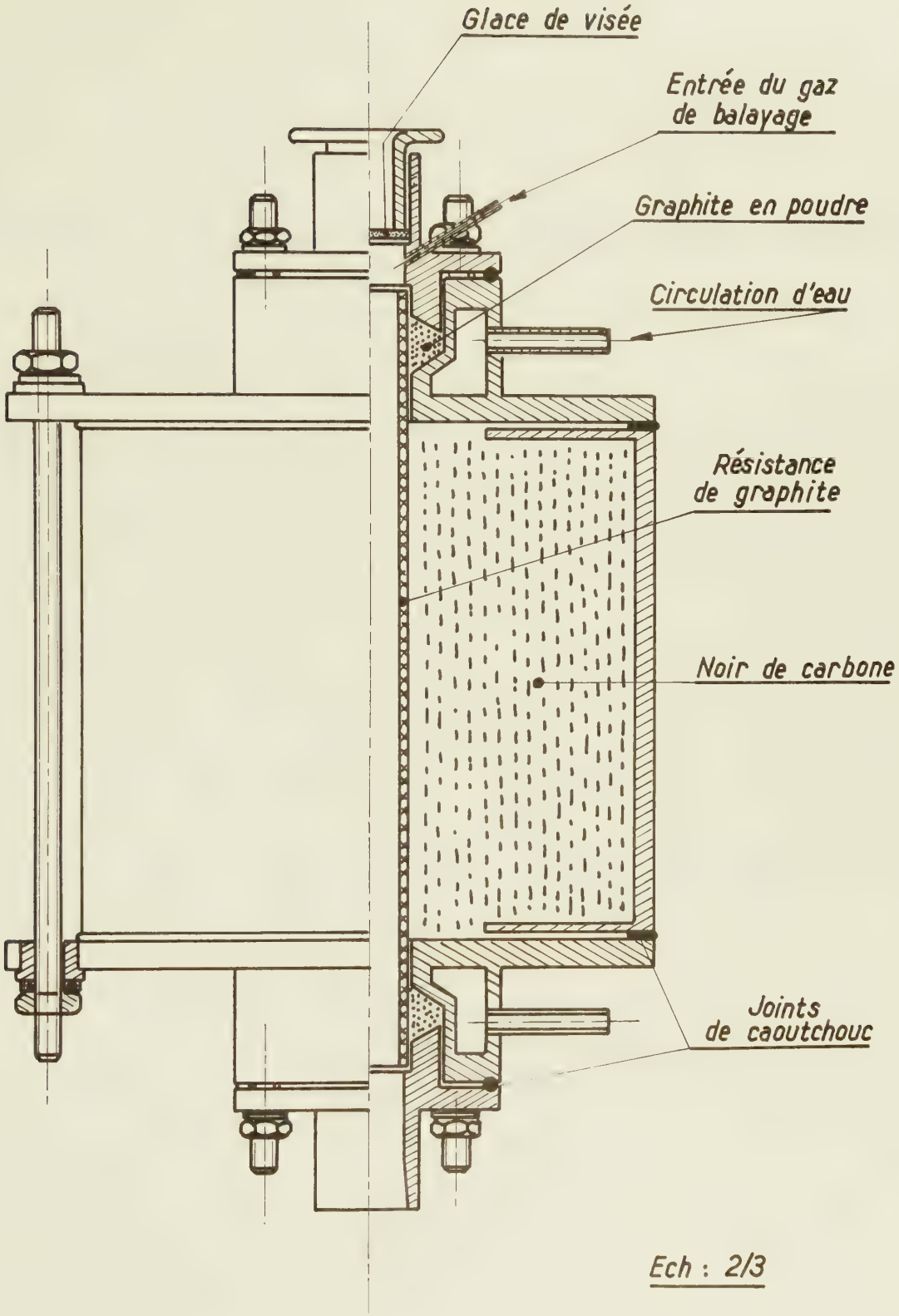


Fig.-1- FOUR A GRAPHITATION

II

MESURE ET REGULATION DE LA TEMPERATURE $1300° < \theta < 3000°C$

1/ Mesure de la température

Le contrôle de la température s'effectue à l'aide d'un pyromètre à disparition de filament. La forme du creuset est telle que la zone visée soit une face de la coupelle. On mesure en permanence la température et la correction éventuelle de l'intensité du courant de chauffage permet d'assurer à 10° près la constance du traitement thermique. Il est difficile cependant de déterminer exactement la température à laquelle sont portés les échantillons : en supposant que les conditions du rayonnement du corps noir soient réalisées dans le four (faible ouverture par rapport à la longueur du tube) et qu'il ne soit pas nécessaire de faire une correction tenant compte du pouvoir émissif des échantillons, il est cependant nécessaire de tenir compte du coefficient de transmission de la glace de visée du four et de l'atmosphère interposée entre les échantillons et le pyromètre. L'étalonnage du pyromètre lui-même n'est effectué qu'avec une précision limitée. En conservant les mêmes conditions de travail (glace de visée, atmosphère, pyromètre), on peut estimer à 20°C l'erreur maximale commise sur la détermination des températures de traitement dans le domaine 1500°-3000°C.

2/ Régulation de la température

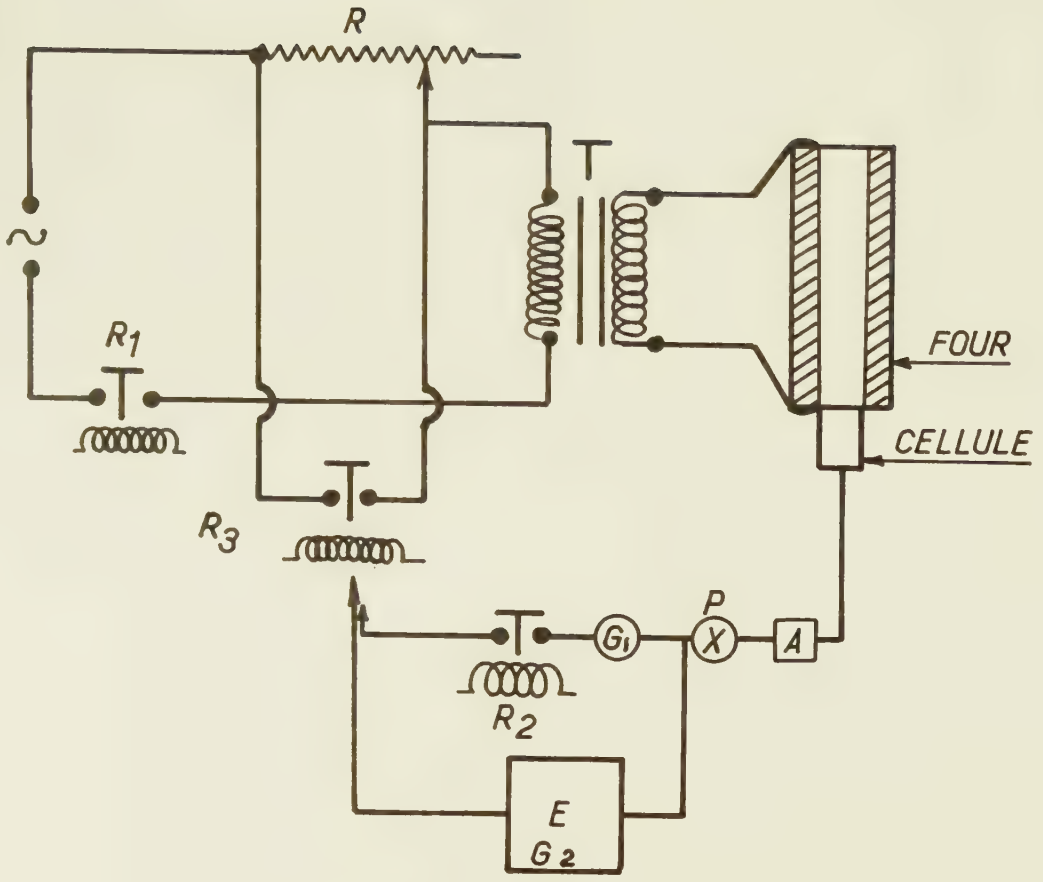
Un système de régulation thermique équipe le four. Ce système (Figure 2) est constitué :

- d'un porte-cellule comprenant deux cellules - C_1 , C_2 - montées en opposition,
- d'un circuit électronique comprenant : un relais électronique R_2, un galvanomètre G, un enregistreur E,
- d'un circuit électrique en série sur le primaire du transformateur comprenant un relais R_1, un rhéostat R en parallèle avec un relais à mercure R_3.

3/ Fonctionnement de l'ensemble four-régulation

L'élévation de la température du four se fait en une heure environ. Lorsque la température désirée est atteinte, on met en place le porte-cellule. Le flux lumineux émis par la face de la coupelle fait apparaître un photocourant provenant de la cellule C_1 qui est amplifié en A. Le galvanomètre G_1 a sa tension d'équilibre fixée par P; lorsqu'on applique à G_1 une tension supérieure fournie par le photocourant, le relais R_2 est alors désactivé et le rhéostat R qui joue le rôle d'absorbeur de puissance est en circuit; lorsque la tension appliquée devient inférieure à la tension d'équilibre, le relais R_2 est de nouveau excité et R_3 est ouvert. Cette régulation est doublée par un montage de sécurité E. La variation de la température en fonction du temps est enregistrée par E.

La cellule photoélectrique C_2 compense les courants parasites émis par C_1 (courant d'obscurité et courants dûs aux variations de température).



R = ABSORBEUR de PUISSANCE

R_1 = RELAIS COMMANDE PAR LE MANOSTAT

T = TRANSFORMATEUR

A = AMPLIFICATEUR

G_1 = GALVANOMETRE

R_2 = RELAIS ELECTRONIQUE

R_3 = RELAIS A MERCURE

E = ENREGISTREUR

P = POTENTIOMETRE D'EQUILIBRAGE

Fig.-2- SCHEMA DE LA REGULATION DE TEMPERATURE DES FOURS

D E U X I E M E T H E S E

PROPOSITION DONNEE PAR LA FACULTE

ANALYSE PAR SPECTROGRAPHIE DE MASSE

Vu et approuvé
Bordeaux, le 23 septembre 1964
Le Doyen

R. CALAS

Vu et permis d'imprimer
Bordeaux, le 24 septembre 1964
Le Recteur :

J. BABIN